

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ**

**LEONARDO TODOROWICZ**

**INFLUÊNCIA DA MISTURA GASOSA E DA PRESSÃO NA  
DEGRADAÇÃO/REMOÇÃO DE UM FILME DLC EM DESCARGA  
ELÉTRICA DE CORRENTE CONTÍNUA EM REGIME ANORMAL**

**CURITIBA**

**2009**

**LEONARDO TODOROWICZ**

**INFLUÊNCIA DA MISTURA GASOSA E DA PRESSÃO NA  
DEGRADAÇÃO/REMOÇÃO DE UM FILME DLC EM DESCARGA  
ELÉTRICA DE CORRENTE CONTÍNUA EM REGIME ANORMAL**

Dissertação apresentada como requisito parcial para obter o título de Mestre em Engenharia Mecânica do Curso de Mestrado em Engenharia Mecânica da Universidade Federal do Paraná, na área de concentração Manufatura.

Orientador: Prof. Dr. Sílvio Francisco Brunatto

**CURITIBA**

**2009**

## **AGRADECIMENTOS**

A família pelo apoio na fundamentação das bases morais e éticas

A minha esposa Tarsila pela compreensão e paciência

Aos colegas em geral por todas as enriquecedoras discussões

A Universidade Federal do Paraná pelo programa de mestrado e incentivos para inscrição de patentes

Ao departamento de Pós Graduação em Engenharia Mecânica pela condescendência nos prazos

A parceria com o Laboratório de Propriedades Nanomecânicas, em especial ao professor Carlos Maurício Lepienski

A parceria com o Laboratório de Espectrometria Raman, em especial ao prof. Edilson Silveira e Aldo Zarbin

Ao orientador Sílvio Francisco Brunatto pelo apoio técnico e moral

A empresa Robert Bosch Ltda. pela cessão de recursos

"Inventar é imaginar o que ninguém pensou; é acreditar no que ninguém jurou; é arriscar o que ninguém ousou; é realizar o que ninguém tentou. Inventar é transcender".  
(Santos Dumont)

"A ciência se compõe de erros que, por sua vez, são os passos até a verdade".  
(Julio Verne)

## RESUMO

O principal objetivo deste estudo foi promover através da aplicação de uma descarga luminescente de corrente contínua em regime anormal, uma degradação/remoção físico-química e térmica de um filme DLC depositado sobre uma superfície metálica.

A influência do bombardeamento iônico sobre o mecanismo de degradação/remoção do DLC foi investigada para diferentes pressões e misturas gasosas ( $\text{Ar}+\text{H}_2$ ) e condições fixas de temperatura ( $500^\circ\text{C}$ ) e fluxo gasoso de  $5\text{ cm}^3/\text{s}$ .

As características superficiais das amostras processadas foram avaliadas por meio de MEV, EDS, Espectrometria Raman e nano-dureza.

Os resultados indicam a viabilidade de se remover com sucesso filmes DLC de alta tecnologia, criando assim um novo campo de aplicação na área de descargas luminescentes de corrente contínua em regime anormal.

**Palavras-chave:** Filme DLC. Bombardeamento Iônico. Descarga em Regime Anormal.

## **ABSTRACT**

The main goal of this study was through the application of a DC abnormal glow discharge, promoting a physical-chemical and thermal degradation/ removal of the DLC film.

The influence of the ion bombardment effect on the mechanism of DLC film degradation/ removal was investigated under different pressures and gas mixtures (Ar+H<sub>2</sub>), at a fixed condition of 500°C processing temperature and 5 cm<sup>3</sup>/s gas flow.

The characteristics of the processed samples' surface were carried out by means of: SEM, EDX, Raman spectroscopy and nano-hardness.

Results indicate the viability to remove DLC films of high technology successfully, creating a novel application field for DC abnormal glow discharges.

**Keywords:** DLC Coating. Ionic Sputtering. Abnormal Glow Discharge.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Curva característica corrente-voltagem de uma descarga luminescente em gases (reproduzido de Vossen e Kern, de acordo com (FONTANA, 1997) após (BRUNATTO, 2000). .....	21
Figura 2 - Distribuição do potencial do plasma (parte inferior da figura) e o mecanismo de troca de carga na bainha dos eletrodos (parte superior da figura) de acordo com (CHAPMAN, 1980) após (BRUNATTO, 2000).....	24
Figura 3 - Interação das espécies do plasma com a superfície em tratamento de acordo com CHAPMAN (1980), após BRUNATTO (2000).....	26
Figura 4 – Representação esquemática dos estados eletrônicos, fundamental e excitado, para átomos de carbono e a distribuição espacial dos orbitais de valência s,px,py e pz (NAKAMURA, 2003).....	30
Figura 5 – Orbitais eletrônicos dos estados híbridos (a) $sp^3$ , (b) $sp^2$ e (c) $sp^1$ do carbono (NAKAMURA, 2003).....	30
Figura 6 – Diagrama de fase parcial (temperatura e pressão) para o grafite e o diamante (LÓPEZ-URIAS, 2003). .....	31
Figura 7 – Representação da estrutura cristalina do grafite (a) e do diamante (b) (LÓPEZ-URIAS, 2003). .....	32
Figura 8 - Representação da barreira cinética entre as fases grafite e diamante, em pressão e temperatura ambientes (LÓPEZ-URIAS, 2003).....	33
Figura 9 – Diagrama ternário para o carbono amorfo (NAKAMURA, 2003).....	34
Figura 10 – Desenho esquemático do sistema do equipamento de Nanoindentação (DECHANDT, 2005). .....	38
Figura 11 – Desenho esquemático de uma seção em dois momentos de uma indentação (OLIVER, 1992). .....	39
Figura 12 – Ciclo completo de carga e descarga de um teste de Nanoindentação (OLIVER, 1992).....	39
Figura 13 –Representação esquemática das principais influências num espectro Raman, deconvoluído por uma curva lorenziana, para um filme DLC (FERRARI, 2000). .....	40
Figura 14 - Modos de simetria a) $E_{2g}$ e b) $A_{1g}$ . .....	40

Figura 15 – (a) Espectro Raman para filmes DLC sob um laser de comprimento de onda de 514 nm;(b) Diagrama ternário com as possíveis estruturas de DLC em função das ligações $sp^2$ , $sp^3$ e da quantidade de hidrogênio (CASIRAGUI, 2005)....	41
Figura 16 - Deconvolução do espectro Raman da Região 1 da amostra não processada da Fig. 4.1, segundo as respectivas curvas Lorentzianas. ....	42
Figura 17 – Espectro Raman normalizado para $Cr_xC_y/a-C:H$ com crescente quantidade de carbono (GASSNER, 2006).....	43
Figura 18 – Detalhe do furo para a introdução do termopar nas amostras do aço ABNT M2.....	47
Figura 19 – Reator de plasma.....	49
Figura 20 – (a) Dispositivo porta amostra (b) Esquema de Acoplamento Termopar- Porta Amostra-Amostra.....	50
Figura 21 – Regiões de análise válidas para todas as amostras .....	52
Figura 22 - Croqui dimensional das posições dos pontos de análise.....	52
Figura 23 – Concentração de carbono obtido por microsonda de energia dispersiva de raios-X para cada uma das 4 regiões distintas de uma amostra não-processada. ....	55
Figura 24 – Espectros Raman obtidos para cada uma das 4 regiões distintas de uma amostra não-processada.....	56
Figura 25 - Espectro típico representativo do substrato, no caso, o aço ABNT M2 na condição temperado e revenido (mesmo espectro da Região 4 da Fig.4.2), mostrado em maior detalhe.....	57
Figura 26 – Curvas típicas de nanodureza em função da profundidade de penetração para o filme de DLC e para o substrato de aço M2, obtidos para amostra não processada.....	59
Figura 27 – Micrografia do substrato sem processamento por DERA obtida por MEV. ....	59
Figura 28 – Localização das regiões na amostra processada com 2 Torr e mistura gasosa contendo 20% de $H_2$ e 80% de argônio. ....	60
Figura 29 – Aspecto da superfície da amostra processada com 2 Torr e mistura gasosa contendo 20% de $H_2$ + 80% de argônio em diferentes regiões: (a)região 1 (b)região 2 (c)região 3 e (d)região 4.....	61
Figura 30 – Concentração de Carbono nas regiões 1 e 3 da amostra processada com 2 Torr e mistura gasosa contendo 20% de $H_2$ e 80% de argônio. ....	62



Figura 31 – Espectro Raman das regiões 1 e 3 da amostra processada com 2 Torr e mistura gasosa contendo 20% de H <sub>2</sub> e 80% de argônio. ....	63
Figura 32 – Durezas em função da profundidade de penetração para a amostra processada a 2 Torr e Torr e mistura gasosa contendo 20% de H <sub>2</sub> + 80% de argônio, nas regiões 1 e 3 obtidas por nanoindentação.....	64
Figura 33 – Aspecto visual da superfície das amostras processadas a 4 Torr de pressão e diferentes misturas gasosas (a) filme original não processado (b) 100% de H <sub>2</sub> e 0% de Ar (c) 80% de H <sub>2</sub> e 20% de Ar (d) 20% de H <sub>2</sub> e 80% de Ar e (e) 0% de H <sub>2</sub> e 100% de Ar (f) sem revestimento e não processada.....	66
Figura 34 – Aspecto da superfície para amostras processadas na pressão de 4 Torr e diferentes misturas gasosas: a) filme original não processado, (b) 100% de H <sub>2</sub> (condição 1), (c) 80% de H <sub>2</sub> (condição 2), (d) 20% de H <sub>2</sub> (condição 3), (e) 0% de H <sub>2</sub> (condição 4) (f) sem revestimento não processada.....	68
Figura 35 – Variação da Concentração de Carbono na região 1 (ponta) e 2 para as amostras processadas a 4 Torr de pressão e com mistura gasosa contendo: 100% de H <sub>2</sub> e 0% de Ar, 80% de H <sub>2</sub> e 20% de Ar, 20% de H <sub>2</sub> e 80% de Ar, 0% de H <sub>2</sub> e 100% de Ar.....	69
Figura 36 – Espectro Raman na região 1 (ponta) para as amostras processadas a 4 Torr de pressão e com mistura gasosa contendo: 100% de H <sub>2</sub> e 0% de Ar, 80% de H <sub>2</sub> e 20% de Ar, 20% de H <sub>2</sub> e 80% de Ar, 0% de H <sub>2</sub> e 100% de Ar. ....	70
Figura 37 – Espectro Raman para as amostras não bombardeadas por DERA nas condições: revestida região 1 e 2 e sem revestimento (apenas substrato de aço ABNT M2).....	70
Figura 38 – Espectro Raman na região 2 para as amostras processadas a 4 Torr de pressão e com mistura gasosa contendo: 100% de H <sub>2</sub> e 0% de Ar, 80% de H <sub>2</sub> e 20% de Ar, 20% de H <sub>2</sub> e 80% de Ar, 0% de H <sub>2</sub> e 100% de Ar. ....	71
Figura 39 - Variação da Dureza Média na região 1 (ponta) para as amostras processadas a 4 Torr de pressão e com mistura gasosa contendo: 100% de H <sub>2</sub> e 0% de Ar, 80% de H <sub>2</sub> e 20% de Ar, 20% de H <sub>2</sub> e 80% de Ar, 0% de H <sub>2</sub> e 100% de Ar.	73
Figura 40 - Variação da Dureza Média na região 2 para as amostras processadas a 4 Torr de pressão e com mistura gasosa contendo: 100% de H <sub>2</sub> e 0% de Ar, 80% de H <sub>2</sub> e 20% de Ar, 20% de H <sub>2</sub> e 80% de Ar, 0% de H <sub>2</sub> e 100% de Ar. ....	74
Figura 41 – Aspecto visual da superfície da região 1 das amostras processadas a 3 Torr e diferentes misturas gasosas: (a) filme original não processado (b) 80%H <sub>2</sub> e	

20% de Ar (c) 50% $H_2$ e 50% de Ar d) 20% $H_2$ e 80% de Ar e (e) sem revestimento e não processada.....	75
Figura 42 – Aspecto visual da superfície da região 1 das amostras processadas a 3 Torr e diferentes misturas gasosas: (a) filme original não processado (b) 80% $H_2$ e 20% de Ar (c) 50% $H_2$ e 50% de Ar d) 20% $H_2$ e 80% de Ar e (e) sem revestimento e não processada.....	76
Figura 43 – Variação da Concentração de Carbono na região 1 (ponta) para as amostras processadas a 3 Torr de pressão e contendo 80% de $H_2$ (condição 5), 50% de $H_2$ (condição 6), 20% de $H_2$ (condição 7).....	77
Figura 44 – Espectro Raman na região 1 (ponta) para as amostras processadas a 3 Torr de pressão e com mistura gasosa contendo: 80% de $H_2$ e 20% de Ar, 50% de $H_2$ e 50% de Ar, 20% de $H_2$ e 80% de Ar.....	78
Figura 45 - Espectro Raman na região 2 (base) para as amostras processadas a 3 Torr de pressão e com mistura gasosa contendo: 80% de $H_2$ e 20% de Ar, 50% de $H_2$ e 50% de Ar, 20% de $H_2$ e 80% de Ar.....	79
Figura 46 - Variação da Dureza Média na região 1 (ponta) para as amostras processadas a 3 Torr de pressão e com mistura gasosa contendo: 80% de $H_2$ e 20% de Ar, 50% de $H_2$ e 50% de Ar, 20% de $H_2$ e 80% de Ar. ....	80
Figura 47 - Variação da Dureza Média na região 2 para as amostras processadas a 3 Torr de pressão e com mistura gasosa contendo: 80% de $H_2$ e 20% de Ar, 50% de $H_2$ e 50% de Ar, 20% de $H_2$ e 80% de Ar.....	81
Figura 48 - Aspecto visual da superfície da região 1 das amostras processadas a 2 Torr e diferentes misturas gasosas: (a) filme original não processado (b) 80% $H_2$ e 20% de Ar (c) 50% $H_2$ e 50% de Ar d) 20% $H_2$ e 80% de Ar e (e) sem revestimento e não processada.....	82
Figura 49 – Aspecto visual da superfície da região 1 das amostras processadas a 2 Torr e diferentes misturas gasosas: (a) filme original não processado (b) 80% $H_2$ e 20% de Ar (c) 50% $H_2$ e 50% de Ar d) 20% $H_2$ e 80% de Ar e (e) sem revestimento e não processada.....	83
Figura 50 – Variação da Concentração de Carbono na região 1 (ponta) para as amostras processadas a 2 Torr de pressão e com mistura gasosa contendo: 80% de $H_2$ e 20% de Ar, 50% de $H_2$ e 50% de Ar, 20% de $H_2$ e 80% de Ar. ....	84

Figura 51 – Espectro Raman na região 1 (ponta) para as amostras processadas a 2 Torr de pressão e com mistura gasosa contendo: 80% de H <sub>2</sub> e 20% de Ar, 50% de H <sub>2</sub> e 50% de Ar, 20% de H <sub>2</sub> e 80% de Ar.....	85
Figura 52 - Espectro Raman na região 2 para as amostras processadas a 2 Torr de pressão e contendo 80% de H <sub>2</sub> (condição 8), 50% de H <sub>2</sub> (condição 9), 20% de H <sub>2</sub> (condição 10).....	85
Figura 53 - Variação da Dureza Média na região 1 (ponta) para as amostras processadas a 2 Torr de pressão e e com mistura gasosa contendo: 80% de H <sub>2</sub> e 20% de Ar, 50% de H <sub>2</sub> e 50% de Ar, 20% de H <sub>2</sub> e 80% de Ar. ....	87
Figura 54 - Variação da Dureza Média na região 2 para as amostras processadas a 2 Torr de pressão e com mistura gasosa contendo: 80% de H <sub>2</sub> e 20% de Ar, 50% de H <sub>2</sub> e 50% de Ar, 20% de H <sub>2</sub> e 80% de Ar.....	87
Figura 55 – Gráfico dos parâmetros de processo utilizando 4 Torr de pressão e 100% de hidrogênio na mistura gasosa (condição 1).....	97
Figura 56 – Gráfico dos parâmetros de processo utilizando 4 Torr de pressão e 80% de hidrogênio na mistura gasosa (condição 2).....	98
Figura 57 – Gráfico dos parâmetros de processo utilizando 4 Torr de pressão e 20% de hidrogênio na mistura gasosa (condição 3).....	99
Figura 58 – Gráfico dos parâmetros de processo utilizando 4 Torr de pressão e 0% de hidrogênio na mistura gasosa (condição 4).....	100
Figura 59 – Gráfico dos parâmetros de processo utilizando 3 Torr de pressão e 80% de hidrogênio na mistura gasosa (condição 5).....	101
Figura 60 – Gráfico dos parâmetros de processo utilizando 3 Torr de pressão e 50% de hidrogênio na mistura gasosa (condição 6).....	102
Figura 61 – Gráfico dos parâmetros de processo utilizando 3 Torr de pressão e 20% de hidrogênio na mistura gasosa (condição 7).....	103
Figura 62 – Gráfico dos parâmetros de processo utilizando 2 Torr de pressão e 80% de hidrogênio na mistura gasosa (condição 8).....	104
Figura 63 – Gráfico dos parâmetros de processo utilizando 2 Torr de pressão e 50% de hidrogênio na mistura gasosa (condição 9).....	105
Figura 64 – Parâmetros de processo utilizando 2 Torr de pressão e 20% de hidrogênio na mistura gasosa (condição 10).....	106

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Coeficiente de produção de “sputtering” (rendimento) em para diversos alvos metálicos, para íons com 500 eV. Modificada de (VOSEN, 1978). ....	28
Tabela 2 – Comparação entre as propriedades físicas do grafite (G) e do diamante (D), sendo “a” a distância inter-atômica na ligação $\sigma$ (DECHANDT, 2005).....	32
Tabela 3 – Comparação das principais propriedades do carbono amorfo com outros materiais como diamante, grafite, C60 e polietileno (DECHANDT, 2005).....	34
Tabela 4 – Elementos de liga presentes no aço ferramenta M2 conforme ABNT .....	47
Tabela 5 – Características do filme em termos de espessura.....	48
Tabela 6 – Parâmetros de Processo Utilizados para o Delineamento do Experimento .....	51
Tabela 7 –Resumo de dados para determinação da dureza por nanoindentação ....	53
Tabela 8 – Posição dos picos D e G e relações $I_d/I_g$ para o filme DLC em cada uma das 3 regiões da amostra não processada. ....	58
Tabela 9 – Resultados da deconvolução dos espectros Raman das regiões 1 e 3 da amostra processada com 2 Torr e mistura gasosa contendo 20% de $H_2$ e 80% de argônio .....	63
Tabela 10 – Resumo da deconvolução dos espectros Raman das regiões 1 e 2 das amostras processadas a 4 Torr de pressão e com mistura gasosa contendo: 100% de $H_2$ e 0% de Ar, 80% de $H_2$ e 20% de Ar, 20% de $H_2$ e 80% de Ar, 0% de $H_2$ e 100% de Ar.....	72
Tabela 11 - Resumo da deconvolução dos espectros Raman das regiões 1 e 2 das amostras processadas a 3 Torr de pressão e com mistura gasosa contendo: 80% de $H_2$ e 20% de Ar, 50% de $H_2$ e 50% de Ar, 20% de $H_2$ e 80% de Ar. ....	80
Tabela 12 - Resumo da deconvolução dos espectros Raman das regiões 1 e 2 das amostras processadas a 3 Torr de pressão e com mistura gasosa contendo: 80% de $H_2$ e 20% de Ar, 50% de $H_2$ e 50% de Ar, 20% de $H_2$ e 80% de Ar. ....	86
Tabela 13 - Parâmetros de processo utilizando 4 Torr de pressão e 100% de hidrogênio na mistura gasosa (condição 1).....	97
Tabela 14 - Parâmetros de processo utilizando 4 Torr de pressão e 80% de hidrogênio na mistura gasosa (condição 2).....	98
Tabela 15 - Parâmetros de processo utilizando 4 Torr de pressão e 20% de hidrogênio na mistura gasosa (condição 3).....	99

Tabela 16 - Parâmetros de processo utilizando 4 Torr de pressão e 0% de hidrogênio na mistura gasosa (condição 4).....	100
Tabela 17 – Parâmetros de processo utilizando 3 Torr de pressão e 80% de hidrogênio na mistura gasosa (condição 5).....	101
Tabela 18 – Parâmetros de processo utilizando 3 Torr de pressão e 50% de hidrogênio na mistura gasosa (condição 6).....	102
Tabela 19 – Parâmetros de processo utilizando 3 Torr de pressão e 20% de hidrogênio na mistura gasosa (condição 7).....	103
Tabela 20 – Parâmetros de processo utilizando 2 Torr de pressão e 80% de hidrogênio na mistura gasosa (condição 8).....	104
Tabela 21 – Parâmetros de processo utilizando 2 Torr de pressão e 50% de hidrogênio na mistura gasosa (condição 9).....	105
Tabela 22 – Parâmetros de processo utilizando 2 Torr de pressão e 20% de hidrogênio na mistura gasosa (condição 10).....	106

## LISTA DE SÍMBOLOS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
AISI	American Iron and Steel Institute
CVD	Deposição Química à Vapor ou Chemical Vapor Deposition
DERA	Descarga Elétrica em Regime Anormal
DLC	Diamante como Carbono ou Diamond Like Carbon
DLCH	Diamante como Carbono Hidrogenado
EDS	Espectrometro de Microsonda de Energia Dispersiva de Raios X
$I_D$	Intensidade do Pico D no Espectro Raman
$I_D/I_G$	Relação de Intensidades no Espectro Raman
$I_G$	Intensidade do Pico G no Espectro Raman
MEV	Microscopio Eletrônico de Varredura
PECVD	Deposição Química à Vapor Aperfeiçoada por Plasma
PLCH	Polímero como Carbono Hidrogenado
PVD	Deposição Física a Vapor
S	Coeficiente de Produção de Sputtering

## SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	18
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA: .....	20
2.1	FUNDAMENTOS DA DESCARGA ELÉTRICA DE CORRENTE CONTÍNUA PULSADA EM REGIME ANORMAL.....	20
2.1.1	<i>Aspectos Básicos da Descarga Elétrica</i> .....	20
2.1.2	<i>Regimes de Descarga</i> .....	21
2.1.3	<i>Potencial do Plasma</i> .....	23
2.1.4	<i>Colisões na Bainha Catódica</i> .....	24
2.1.5	<i>Região Luminescente</i> .....	25
2.1.6	<i>Interação Plasma-Superfície: Aquecimento e “Sputtering”</i> .....	26
2.2	FILMES DE CARBONO AMORFO – OBTENÇÃO, PROPRIEDADES E CARACTERIZAÇÃO .....	29
2.2.1	<i>O Carbono e suas Fases</i> .....	29
2.2.2	<i>Propriedades Físico-Químicas do Grafite e do Diamante</i> .....	31
2.2.3	<i>Filmes de Carbono Amorfo e “Diamond Like Carbon” (DLC)</i> .....	33
2.2.4	<i>Recozimento de Filmes DLC Tipo a-C:H</i> .....	36
2.2.5	<i>Comportamento de Filmes DLC em Presença de Hidrogênio e Argônio</i> .....	36
2.2.6	<i>Melhora da Adesão de Filmes DLC Através da Dopagem dos Filmes com Metais</i> .....	37
2.2.7	<i>Propriedades Nanomecânicas do Filme DLC</i> .....	37
2.2.8	<i>Espectrometria Raman de Filmes DLC</i> .....	39
2.2.9	<i>Obtenção de Filmes DLC pela Técnica de Deposição Química à Vapor Assistida por Plasma (PACVD ou PECVD)</i> .....	43
2.2.9.1	<i>Tipos de Equipamentos de Deposição por PECVD</i> .....	44
2.2.9.2	<i>O Processo de Deposição por PECVD</i> .....	45
3	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL .....	47
3.1	SUBSTRATO: MATERIAL E GEOMETRIA DAS AMOSTRAS.....	47
3.2	DEPOSIÇÃO DO FILME DLC .....	48
3.3	TRATAMENTO DE BOMBARDEAMENTO IÔNICO EM DESCARGA ELÉTRICA DE CORRENTE CONTÍNUA EM REGIME ANORMAL .....	48

3.3.1	<i>Descrição da Instalação de Processamento de Materiais por Plasma</i>	48
3.3.2	<i>Sistema Elétrico da Câmara de Processamento</i> .....	49
3.4	VARIÁVEIS DE PROCESSO ESTUDADAS - “DESIGN OF EXPERIMENT” (DoE) .....	51
3.5	CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS PROCESSADAS .....	51
3.5.1	<i>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectrometria de Energia Dispersiva (EDS)</i> .....	52
3.5.2	<i>Espectrometria Raman</i> .....	53
3.5.3	<i>Propriedades Nanomecânicas</i> .....	53
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	55
4.1	CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS SEM PROCESSAMENTO (CONDIÇÃO INICIAL) .....	55
4.1.1	<i>Determinação da concentração de Carbono nas diferentes regiões da amostra não processada</i> .....	55
4.1.2	<i>Análise Raman nas diferentes regiões da amostra não processada</i> ...	56
4.1.3	<i>Curvas típicas de nanodureza para o filme de DLC e para o substrato de aço ABNT M2 para amostra não processada</i> .....	58
4.2	CARACTERIZAÇÃO NAS DIFERENTES REGIÕES DE UMA AMOSTRA PROCESSADA E DETERMINAÇÃO DA REGIÃO ÓTIMA DE ANÁLISE	60
4.2.1	<i>MEV nas diferentes regiões</i> .....	60
4.2.2	<i>Concentração de Carbono na Superfície para as Diferentes Regiões</i> .	62
4.2.3	<i>Análise Raman</i> .....	62
4.2.4	<i>Análise da Nanodureza</i> .....	64
4.2.5	<i>Justificativa das análises seguintes</i> .....	65
4.3	ESTUDO DA INFLUÊNCIA DA MISTURA GASOSA E DA PRESSÃO NA DEGRADAÇÃO/ REMOÇÃO DO FILME NA REGIÃO 1 E 2.....	66
4.3.1	<i>Processamento das Amostras na Pressão de 4 Torr</i> .....	66
4.3.1.1	<i>Análise Visual</i> .....	66
4.3.1.2	<i>Concentração de Carbono</i> .....	69
4.3.1.3	<i>Análise por Espectrometria Raman</i> .....	70
4.3.1.4	<i>Análise da Nanodureza</i> .....	72
4.3.1.5	<i>Definições para os processamentos a 3 e 2 Torr</i> .....	74
4.3.2	<i>Processamento das Amostras na Pressão de 3 Torr</i> .....	74



4.3.2.1	Análise Visual .....	74
4.3.2.2	Análise Química.....	77
4.3.2.3	Análise por Espectrometria Raman .....	78
4.3.2.4	Análise da Nanodureza.....	80
4.3.3	<i>Processamento das Amostras na Pressão de 2 Torr</i> .....	82
4.3.3.1	Análise Visual .....	82
4.3.3.2	Análise Química.....	84
4.3.3.3	Análise por Espectrometria Raman .....	84
4.3.3.4	Análise da Nanodureza.....	86
5	CONCLUSÃO .....	89
5.1	PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS.....	90
	REFERÊNCIAS.....	91
	ANEXOS .....	96

# 1 INTRODUÇÃO

A busca cada vez mais acentuada por maiores eficiências em todos os segmentos tecnológicos trouxe a necessidade de se desenvolver métodos e técnicas para se produzir componentes com a mais elevada estabilidade química e física para acompanhar a velocidade dessa evolução.

Vários processos foram criados, aperfeiçoados e desmistificados no transcorrer das últimas cinco décadas. Na última, porém, processos como os de deposição de filmes finos ganharam importância dentro da indústria graças ao maior entendimento dos processos para a extensão à produção seriada. São exemplos de aplicações desde componentes mecânicos de alta solicitação mecânica, passando por alguns utilizados na indústria alimentícia e até peças com função decorativa. Revestimentos com filmes como TiN, TiC e DLC são exemplos muito comuns dentre a imensa gama existente (ROBERTSON 1, 2002) e (ROBERTSON 2, 2002).

Neste sentido, o processamento de materiais assistido por plasma tem ganho especial relevância junto aos processos de fabricação envolvendo a otimização das propriedades superficiais dos materiais, os quais conferem uma capacidade quase ilimitada de configurações de parâmetros para se atingir também uma produção com máxima eficiência dentro das características requeridas.

Quando se trata de processos industriais deve-se sempre atentar que custos imensos, seja em máquinas, insumos ou mão de obra estão envolvidos. É dentro da busca por maior competitividade no mercado, a cada dia mais voraz, que surge a necessidade intrínseca pela contínua redução de custos e a elevação dos níveis de qualidade e confiabilidade dos produtos oferecidos para se atingir assim a satisfação de todas as esferas do mercado consumidor. A busca por inovações que tragam os benefícios objetivados faz com que se deva sair da zona de conforto e se procure por soluções inusitadas, visando ou a otimização ou o desenvolvimento de um novo processo.

No presente trabalho foi estudado o processo de degradação/remoção, através da aplicação da descarga elétrica de corrente contínua pulsada em regime anormal, de um filme “Diamond Like Carbon” (DLC) depositado sobre a superfície de um aço ABNT M2 pelo processo “Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition” (PECVD). O filme DLC contém uma camada intermetálica que promove maior adesão entre o filme de carbono amorfo e o substrato metálico. Para tanto,

procurou-se determinar a influência da mistura gasosa e da pressão no processo de degradação do filme DLC como consequência direta do efeito de bombardeamento iônico das superfícies expostas ao plasma.

O termo “bombardeamento iônico” é aqui utilizado de forma generalizada, de modo a simplificar a escrita e a leitura do trabalho, dado que na verdade não são apenas íons que bombardeiam a superfície mas, também espécies neutras e excitadas, como será visto a frente.

Em termos práticos e tecnológicos pretende-se desta forma oferecer para a indústria um processo inovador de remanufatura de componentes mecânicos produzidos em larga escala e revestidos com DLC, quando elevados níveis de refugo causados por falhas inerentes a etapa de deposição tendem a comprometer significativamente os custos de fabricação de tais componentes, já que grandes quantidades de insumos e todos os esforços de relativos as etapas anteriores de fabricação (tais como usinagem e tratamentos térmicos) são perdidos na ocorrência de tais falhas.

Todas as considerações feitas até aqui justificaram e motivaram a realização de todo este trabalho, no qual se procura determinar a viabilidade de se remover filmes DLC defeituosos através da aplicação de descarga elétrica de corrente contínua pulsada em regime anormal.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A presente revisão está dividida em duas partes:

- A seção 2.1 busca descrever de forma básica as principais características de uma descarga elétrica de corrente contínua pulsada em regime anormal para um melhor entendimento do processamento realizado nas amostras estudadas.
- A seção 2.2 descreve os filmes DLC quanto a processo de obtenção, variedade e características, bem como métodos para a caracterização.

### 2.1 FUNDAMENTOS DA DESCARGA ELÉTRICA DE CORRENTE CONTÍNUA PULSADA EM REGIME ANORMAL

#### 2.1.1 Aspectos Básicos da Descarga Elétrica

A obtenção de uma descarga elétrica luminescente pode ser realizada de modo simples, bastando aplicar uma diferença de potencial (ddp) entre dois eletrodos situados em um meio gasoso, a baixa pressão. Os elétrons acelerados pelo campo elétrico darão início a processos de colisões com as espécies neutras do gás (átomos e/ou moléculas) promovendo a ionização deste. A ionização do gás origina uma descarga elétrica de aspecto brilhante que caracteriza a formação do plasma. Os plasmas usados no processamento de materiais são caracteristicamente pouco ionizados, apresentando um grau de ionização da ordem de  $10^{-5}$ . O plasma pouco ionizado é constituído de um mesmo número de cargas positivas (íons) e negativas (elétrons), dispostas aleatoriamente no meio de uma grande quantidade de espécies neutras. Nestes plasmas, a temperatura das espécies neutras e dos íons é pouco superior a temperatura ambiente (100 a 1000 °C), enquanto que a energia dos elétrons é muito maior, atingindo de 2 a 5 eV ( $1 \text{ eV} \approx 11600 \text{ K}$ ) (CHAPMAN, 1980). Em contra partida, nos plasmas totalmente ionizados a temperatura dos elétrons pode alcançar milhões de Kelvin. Devido a isso, os plasmas pouco ionizados são também chamados de plasmas frios (BRUNATTO, 1993).

### 2.1.2 Regimes de Descarga

Os principais eventos na formação de uma descarga elétrica luminescente, com o uso de uma fonte de potência externa de corrente contínua, estão ilustrados na Figura 1. Nesta figura estão indicados também alguns dos principais regimes de descarga que podem ser estabelecidos em função do comportamento da corrente elétrica na medida em que se aplica a tensão nos eletrodos (BRUNATTO, 2000).

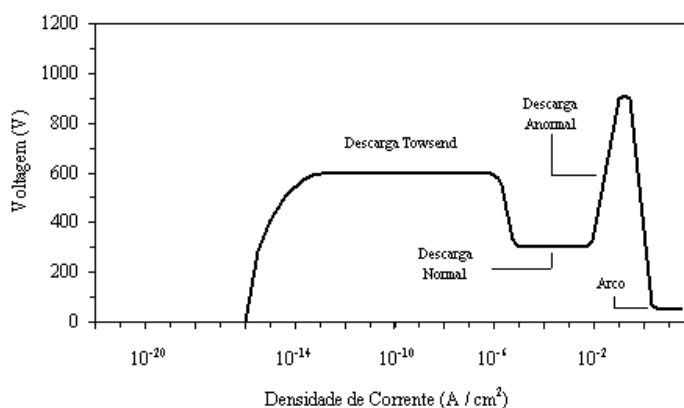


Figura 1 - Curva característica corrente-voltagem de uma descarga luminescente em gases (reproduzido de Vossen e Kern, de acordo com (FONTANA, 1997) após (BRUNATTO, 2000).

Na Figura 1 pode-se observar que a aplicação inicial de uma ddp dá origem a uma corrente de intensidade muito pequena e aproximadamente constante. Isto ocorre devido a existência de uma pequena quantidade de elétrons e íons, que, em geral, são resultantes de colisões entre as espécies neutras do gás ou da incidência de radiação cósmica (ENGEL, 1994). Aumentando-se a tensão, verifica-se o incremento dos mecanismos de ionização na descarga. Uma maior quantidade de espécies carregadas passa a ser produzida pelo bombardeamento dos eletrodos (emissão de elétrons secundários), resultando no aumento do número de colisões com as espécies neutras do gás. Como mais cargas são criadas, a corrente passa a crescer de modo uniforme, porém a voltagem fica limitada pela impedância de saída da fonte de potência (FONTANA, 1997). Esta região é conhecida como descarga Townsend. Com a repetição sucessiva destes eventos, ou seja, íons sendo acelerados em direção ao cátodo, arrancando elétrons secundários e estes produzindo mais íons, a descarga tende a se tornar auto-sustentada. Isto ocorre quando o número de elétrons criados é suficiente para produzir íons que regeneram o mesmo número de elétrons perdidos nas paredes do sistema e no ânodo (ver Figura 2). Neste caso, o gás torna-se luminescente, a voltagem cai e a corrente

cresce abruptamente. Mesmo com o aumento da potência aplicada, a tensão da descarga permanece constante. Este fato caracteriza a obtenção do regime de descarga luminescente normal (FONTANA, 1997). Um incremento adicional de potência faz com que a descarga envolva totalmente a superfície do cátodo. Quando isto ocorre, o aumento da tensão aplicada resulta em um incremento proporcional na corrente, o que caracteriza o regime de descarga luminescente anormal. É interessante ressaltar que este regime tem característica resistiva (FONTANA, 1997). Por fim, quando o cátodo não é resfriado e a densidade de corrente atinge cerca de  $0,1 \text{ A/cm}^2$ , o bombardeamento pelas espécies do plasma aumenta a temperatura do cátodo, a níveis em que ocorre emissão de elétrons por efeito térmico e não mais apenas por bombardeamento iônico (BRUNATTO, 1993). A impedância de saída da fonte de potência limita a tensão e forma-se uma descarga de baixa voltagem e alta corrente. Esta região é chamada de regime de descarga de arco. A região de transição, entre o regime anormal e o de arco, possui característica de resistência negativa (FONTANA, 1997), (BRUNATTO, 2000).

De todos os regimes de descarga apresentados na Figura 1, são de especial interesse para tratamentos térmicos e superficiais os regimes anormal e o de arco. Os demais são indicados para estudos fundamentais de física do plasma (BRUNATTO, 2000), (CHAPMAN, 1980), (ENGEL 1994), (MUZART, 1995), (RAIZER, 1997), (RICARD, 1996) e (ROTH, 1995). No presente trabalho é utilizado o regime anormal para processamento das amostras.

O regime de descarga anormal é o único em que o cátodo é totalmente envolvido pela descarga, condição essencial para se realizar tratamentos uniformes nos referidos processos. Isto decorre das características básicas deste regime, que permitem a aplicação de tensões elevadas resultando numa maior ionização do gás e, conseqüentemente, no adequado controle da corrente. Outro aspecto importante deste regime consiste na possibilidade de se obter densidades de corrente elevadas. A descarga mantém-se no regime anormal para valores de densidade de corrente iguais ou superiores a  $2 \text{ mA/cm}^2$  (CHAPMAN, 1980) e tende a operar neste regime para pressões variando entre  $10^{-2}$  e  $10^2$  Torr (MASON, 1994). É no cátodo que são dispostos os componentes (ou amostras) a serem tratados (BRUNATTO, 2000).

Analizando a Figura 1, o trabalho em regime anormal apresenta o risco de entrada da descarga em regime de arco, se a tensão crítica para o sistema for ultrapassada. Devido a alta densidade de corrente e as elevadas temperaturas

(>3000 °C) associadas aos arcos, a integridade dos componentes tratados pode ser comprometida. Além disso, existe a possibilidade de queima da fonte de potência (BRUNATTO, 2000).

Para diminuir estes riscos, na prática, pode-se recorrer ao uso de fontes de corrente contínua com tensão pulsada. Estas fontes se constituem em conversores de corrente alternada em contínua, sendo que na saída a tensão apresenta uma retificação na forma de pulso. A potência fornecida ao processo é controlada pelo tempo de pulso ligado da fonte ( $t_0$ ). Durante o intervalo que complementa o período do pulso (tempo de pulso desligado -  $t_{des}$ ), a fonte trabalha como se estivesse desligada, impedindo a passagem de corrente no sistema (BRUNATTO, 2000).

Outra medida preventiva consiste na realização de uma pré-descarga a baixa pressão de  $H_2$ , antecedendo ao tratamento, de modo a eliminar possíveis micro-arcos provenientes da fácil ionização de moléculas orgânicas, contidas no sistema, aumentando o risco de entrada da descarga em regime de arco (BRUNATTO, 2000).

### **2.1.3 Potencial do Plasma**

Conforme (BRUNATTO, 2000) descreveu, na caracterização da descarga elétrica em regime anormal, um aspecto importante a considerar é a distribuição do potencial ao longo da descarga, conforme representada na Figura 2. Pode-se observar que o potencial na região luminescente é constante, propriedade que caracteriza o plasma. A este potencial, dá-se o nome de potencial do plasma ( $V_{PL}$ ). Assim sendo, os campos elétricos no sistema ficam restritos ao redor dos eletrodos, que são regiões de perturbação do plasma (CHAPMAN, 1980). Junto a estas regiões formam-se as bainhas catódica e anódica (CHAPMAN, 1980) que isolam a região equipotencial (região luminescente ou o plasma propriamente dito) dos eletrodos.

O plasma é a região mais positiva da descarga em que os potenciais em ambas as bainhas agem no sentido de repelir os elétrons. Em função da densidade de elétrons ser muito pequena junto as bainhas, estas são caracteristicamente escuras. Na literatura especializada é comum referir-se a elas como espaço escuro.

Na prática, o potencial aplicado pela fonte geralmente varia entre 300 e 800 V.

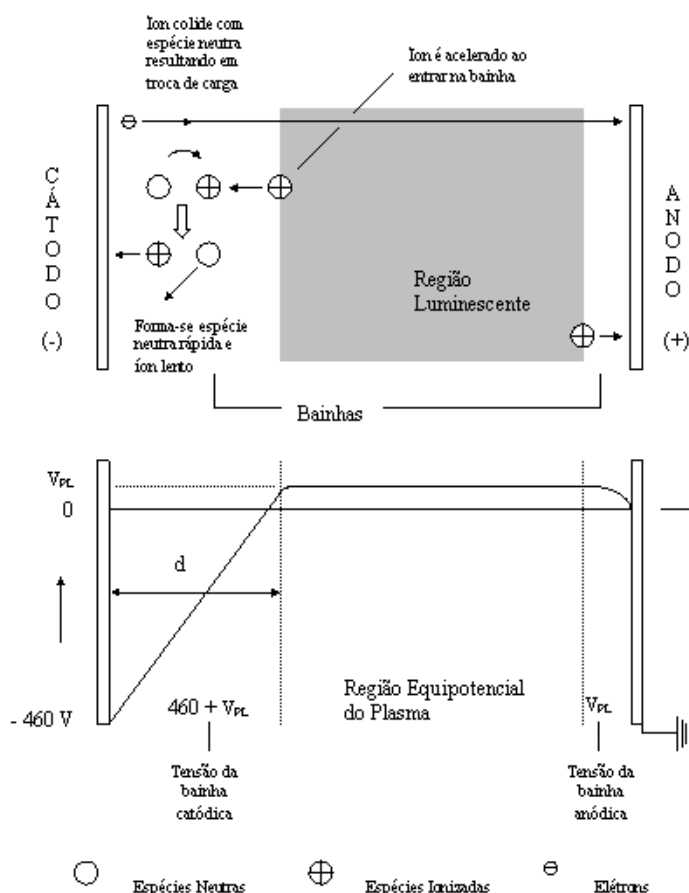
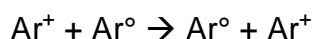


Figura 2 - Distribuição do potencial do plasma (parte inferior da figura) e o mecanismo de troca de carga na bainha dos eletrodos (parte superior da figura) de acordo com (CHAPMAN, 1980) após (BRUNATTO, 2000).

#### 2.1.4 Colisões na Bainha Catódica

Conforme (BRUNATTO, 2000), o estudo da bainha catódica é de particular interesse para o entendimento das reações na interface plasma-superfície. Na Figura 2 tem-se representado, esquematicamente, os processos de colisões e troca de carga que ocorrem nesta região.

Quando um íon se aproxima aleatoriamente da interface plasma-bainha, o campo elétrico desta tende a acelerá-lo em direção ao eletrodo. Ao longo da bainha podem ocorrer colisões entre os íons e as espécies neutras, causando trocas de carga entre as espécies e/ou mudanças de energia cinética e potencial destas. O processo de colisão dominante é ditado pela reação de transferência de carga simétrica conforme segue abaixo.





Eventuais colisões posteriores com as demais espécies do gás podem reduzir suas velocidades antes que os mesmos que colidam com o cátodo (CHAPMAN, 1980) e (MASON, 1994). Como consequência, não são somente os íons que atingem o cátodo, mas também átomos e moléculas neutras, excitadas ou não.

### **2.1.5 Região Luminescente**

Em considerações prévias de (BRUNATTO, 2000), é na região luminescente (plasma) que ocorre a formação das espécies ativas do gás, as quais são de grande importância nos tratamentos assistidos por plasma (por exemplo: hidrogênio atômico, no processo de sinterização; nitrogênio atômico, no processo de nitretação e o carbono atômico no processo de deposição).

Os principais responsáveis pela criação destas espécies são os elétrons, que pela ação do campo elétrico aplicado junto aos eletrodos, possuem energia suficiente para provocar uma série de processos colisionais com átomos e moléculas do gás, resultando nas reações de ionização, excitação, dissociação, relaxação e recombinação. Detalhes adicionais podem ser encontrados em (BRUNATTO, 2000), (CHAPMAN, 1980) e (ENGEL, 1965).

A região luminescente pode apresentar elétrons de diversas energias. De um modo geral os elétrons são classificados em três grupos distintos (CHAPMAN, 1980) e (MUZART, 1995):

- Os provenientes da região catódica com alta energia, que são chamados de elétrons secundários;
- Os resultantes de colisões ionizantes no plasma, chamados de elétrons primários. São elétrons de baixa energia e devido a ausência de campo elétrico são caracteristicamente “frios”;
- Os elétrons termalizados apresentando uma energia muito maior do que os elétrons produzidos pelas colisões ionizantes. São elétrons inicialmente “frios” que ganham energia através de colisões com os elétrons da região catódica.

Deve-se frisar que uma vez arrancados pelo bombardeamento do cátodo, os elétrons secundários são fortemente acelerados na bainha catódica, alcançando a região luminescente com grande energia, atravessam esta região promovendo uma série de colisões de ionização, excitação e de termalização, sendo depois recolhidos

no ânodo (Figura 2). Devido a isso, estes elétrons são de fundamental importância na manutenção da descarga elétrica.

No presente estudo o argônio foi utilizado na mistura gasosa em função de sua elevada massa atômica, o que permite um aquecimento mais efetivo do componente quando do bombardeamento do cátodo. A introdução do hidrogênio no plasma, por sua vez, é justificada pelos seguintes motivos, descritos por (BRUNATTO, 2000):

- Devido ao seu caráter redutor, pois o oxigênio quando presente reage quimicamente com as espécies excitadas, eliminando-as;
- Por aumentar a estabilidade do plasma, pois o hidrogênio facilita o processo de ionização, diminuindo os riscos de formação de arcos.

#### 2.1.6 Interação Plasma-Superfície: Aquecimento e “Sputtering”

- A Figura mostra as possíveis modificações que o bombardeamento do cátodo (por espécies neutras, excitadas e íons) pode causar na superfície de um componente em tratamento. Dos diversos eventos possíveis, merecem destaque dois deles no presente trabalho, a saber:

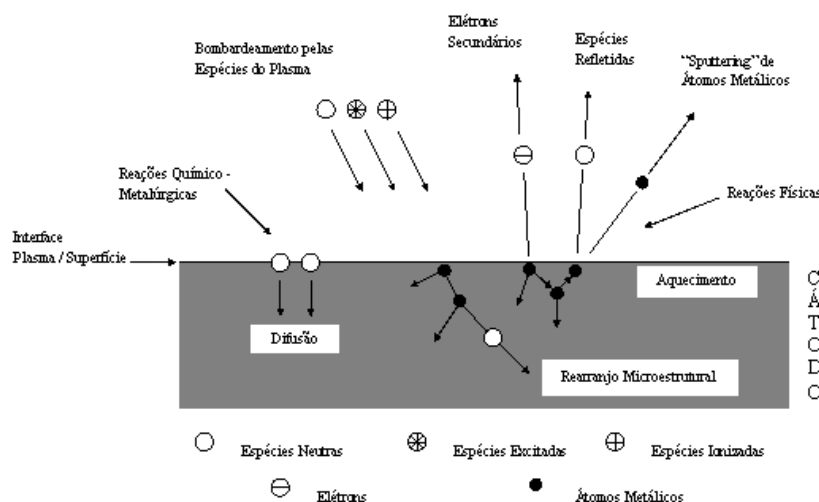


Figura 3 - Interação das espécies do plasma com a superfície em tratamento de acordo com CHAPMAN (1980), após BRUNATTO (2000).

- aquecimento do cátodo (ou do componente a ser tratado);
- “sputtering” de átomos dos cátodos (C,  $\text{Cr}_x\text{C}_y$  e Cr neste caso).

O termo “sputtering” é utilizado para representar o efeito de arrancamento dos átomos metálicos e não-metálicos da superfície de materiais expostos ao plasma, como decorrência do bombardeamento pelas espécies presentes.

Uma das grandes vantagens de se trabalhar no regime anormal da descarga elétrica consiste na possibilidade de se ajustar os parâmetros da descarga às condições necessárias para o processamento do material. Deve estar claro que quanto maior a densidade de corrente, maior também será a temperatura do cátodo devido a condição de maior ionização e excitação da descarga elétrica.

Estudos, utilizando argônio como gás da descarga e pressão variando entre 1 e 3,5 Torr, têm demonstrado que o fluxo de espécies que bombardeia o cátodo é predominantemente constituído de átomos rápidos (neutros), criados por colisões de troca de carga na bainha catódica (MASON 1, 1994) e (MASON 2, 1994) (Figura 2). Com resultados experimentais baseados na medição de energias limiares para “sputtering”, foi possível verificar que a energia média de colisão destes átomos rápidos é da ordem de 6% da voltagem da descarga. Para descargas de Argônio a 1 Torr com tensão de 800 V, foram calculadas energias médias para os íons de 68 eV e para átomos rápidos (neutros) foram verificadas medidas da ordem de 48 eV (MASON, 1994).

A título de comparação, a energia limiar para o “sputtering” de átomos dos metais Fe, Cr, Ni, Ti é de 20, 22, 21 e 20 eV respectivamente (CHAPMAN, 1980). A energia limiar deve ser entendida como energia cinética mínima a ser fornecida aos átomos do reticulado cristalino, a fim de que estes possam ser ejetados para a fase gasosa (FONTANA, 1997), (BRUNATTO, 2000).

Em termos práticos para o presente trabalho, uma pressão mais elevada tende a aumentar a eficiência do aquecimento do cátodo exposto ao bombardeamento devido a uma maior densidade de espécies no plasma. Além disso, leva a uma diminuição do livre caminho médio entre colisões. Especial atenção deve ser dada, neste caso, à diminuição do livre caminho médio quando do aumento da pressão. Pois implica no aumento do efeito conhecido como retrodifusão (“backscattering”), cuja consequência é a de fazer um átomo qualquer, arrancado do substrato ou do revestimento, retornar ao mesmo, redepositando-se na superfície de origem. Este efeito será discutido a frente, quando da apresentação dos resultados deste trabalho.

O processo de arrancamento de átomos pelo bombardeamento superficial é melhor caracterizado pelo coeficiente de produção de “sputtering” (S), que representa o rendimento deste processo. Este parâmetro, também chamado de coeficiente de “sputtering” primário (MASON 2, 1994), é definido como o número de átomos do alvo (cátodo) arrancados por íon incidente. O rendimento, segundo Sigmund, é expresso em função da energia do íon incidente de acordo com a equação abaixo (CHAPMAN, 1980):

$$S(E) = 3\alpha / (4\pi^2) \times 4 m_i m_t / (m_i + m_t)^2 \times E / U_o$$

Onde: E = a energia cinética do íon;  $\alpha$  = a função monoatômica crescente de  $m_t/m_i$  sendo  $m_i$  a massa do íon e  $m_t$  a massa do átomo que sofre a colisão;  $U_o$  = Energia de ligação do átomo na superfície.

A equação acima prediz que o coeficiente de produção de “sputtering” (S) aumenta linearmente com a energia do íon incidente (E), sendo válida para  $E < 1$  keV, faixa de energia em que o mecanismo de implantação iônica não é relevante (CHAPMAN, 1980).

Na Tabela 1 é apresentado um resumo dos coeficientes de produção de sputtering gerados por íons de gases nobres sobre alguns elementos químicos que estão presentes no cátodo estudado nesta dissertação.

*Tabela 1 - Coeficiente de produção de “sputtering” (rendimento) em para diversos alvos metálicos, para íons com 500 eV. Modificada de (VOSSEN, 1978).*

Elemento	Ions				
	He	Ne	Ar	Kr	Xe
C	0.07		0.12	0.13	0.17
V	0.06	0.48	0.65	0.62	0.63
Cr	0.17	0.99	1.18	1.39	1.55
Fe	0.15	0.88	1.10	1.07	1.00
Mo	0.03	0.48	0.80	0.87	0.87
W	0.01	0.28	0.57	0.91	1.01

Considerando ainda o “sputtering” em sistemas com alta pressão, a energia média com que os átomos metálicos arrancados são impulsionados na direção do plasma é da ordem de 5 a 10 eV (MASON 2, 1994). Para estas condições, essa energia geralmente é perdida por sucessivas colisões com as demais espécies do plasma. Uma vez ‘parados’ (ou seja, reduzidos ao mesmo nível de energia térmica do gás circundante) os átomos na fase vapor podem retornar ao cátodo por difusão sendo nele redepositados ou continuar a se difundir adiante, sendo depositados nas

superfícies opostas do cátodo (ABRIL, 1986) e (MASON 2, 1994). O sentido para o qual o átomo se difunde depende do perfil de concentração dos átomos termalizados. Fica evidente que neste tipo de descarga, o transporte dos átomos metálicos vaporizados é regido por um processo de difusão na fase gasosa (BRUNATTO, 2000).

Em descargas à alta pressão, estima-se que o número de átomos arrancados por “sputtering” e que retornam ao cátodo por retrodifusão é superior a 90%. Costuma-se definir como coeficiente de produção de “sputtering” secundário (MASON 2, 1994) a taxa de átomos metálicos vaporizados que não sofrem retrodifusão. Este parâmetro mede efetivamente os átomos metálicos perdidos na descarga e que resultam em uma taxa líquida de erosão do cátodo (BRUNATTO, 2000).

## **2.2 FILMES DE CARBONO AMORFO – OBTENÇÃO, PROPRIEDADES E CARACTERIZAÇÃO**

### **2.2.1 O Carbono e suas Fases**

O carbono – o sexto elemento da Tabela Periódica de Mendeleiev tem os dois isótopos estáveis com números de massa 12 (98,892 %) e 13 (1,108 %) . A massa atômica é igual a  $12,0111 \pm 0,0005$ .

O carbono é um elemento químico de grande abundância na natureza e muito importante na formação de muitos materiais orgânicos e inorgânicos. Existe em várias formas polimórficas e também no estado amorfo. Pode ser encontrado em diferentes formas alotrópicas estáveis tais como o grafite, o diamante, os fulerenos e nanotubos. As fases amorfas são o carvão, o carbono vítreo, fibras de carbono e o próprio carbono amorfo. Toda essa diversidade de estruturas e conseqüentemente de propriedades físico-químicas estão relacionadas com a capacidade do átomo de carbono em se apresentar nos três diferentes estados eletrônicos híbridos  $sp^1$ ,  $sp^2$  e  $sp^3$  ao formar ligações químicas com outros elementos (SANTOS, 2005).

Conforme descrito na Figura 4, um átomo de carbono possui 6 elétrons, dos quais quatro são de valência. No estado fundamental os quatro elétrons de valência apresentam-se na configuração  $2s^2 2p^2$ . Um dos primeiros estados excitados corresponde à configuração  $2s^1 2p^3$ , na qual um elétron ocupa o orbital 2s e os outros

três o orbital  $2p(p_x, p_y, p_z)$ . A Figura 5 representa que as possíveis combinações lineares que recebem o nome de hibridização dos tipos  $sp^1$ ,  $sp^2$  e  $sp^3$  (SANTOS, 2005).

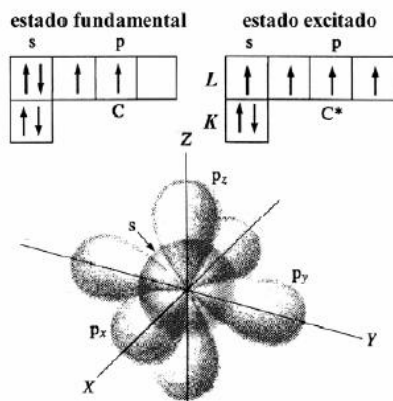


Figura 4 – Representação esquemática dos estados eletrônicos, fundamental e excitado, para átomos de carbono e a distribuição espacial dos orbitais de valência  $s, p_x, p_y$  e  $p_z$  (NAKAMURA, 2003).

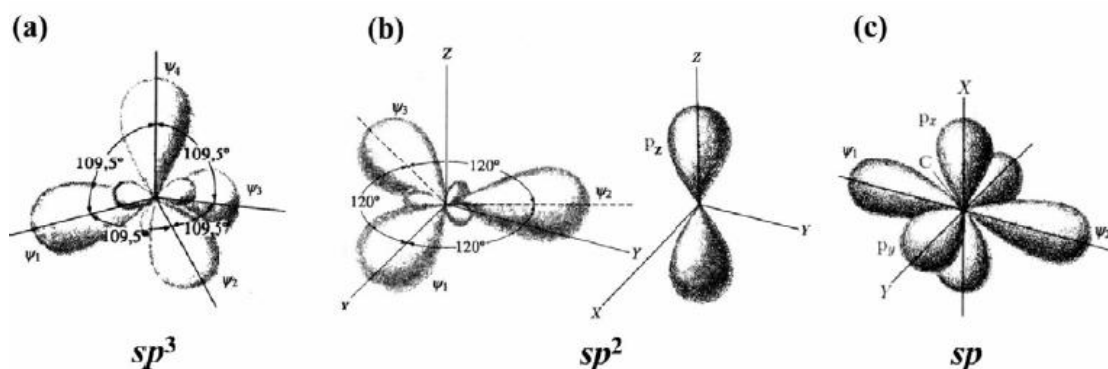


Figura 5 – Orbitais eletrônicos dos estados híbridos (a)  $sp^3$ , (b)  $sp^2$  e (c)  $sp^1$  do carbono (NAKAMURA, 2003).

O caráter geométrico da rede cristalina, a configuração das ligações  $\sigma$  e  $\pi$  são responsáveis pelas características físicas do material. As propriedades elétricas e mecânicas do grafite e do diamante, por exemplo, são resultados da configuração de suas ligações atômicas (SANTOS, 2005).

Três fases estáveis do carbono são conhecidas: grafite, diamante (fase de alta pressão) e mais recentemente carbene. Existe também uma forma de carbono metaestável, o carbono amorfo, que reúne as propriedades do grafite e do diamante em variadas proporções (SANTOS, 2005).

### 2.2.2 Propriedades Físico-Químicas do Grafite e do Diamante

A Figura 6 mostra que o grafite é a forma cristalina mais estável do carbono nas condições ambientes de temperatura e pressão, quando comparado com o diamante.

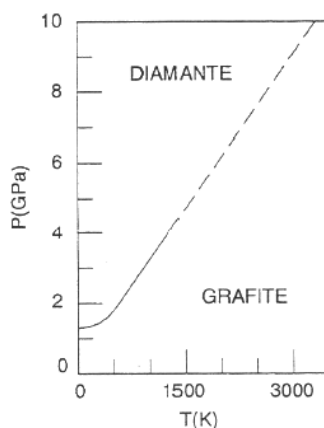


Figura 6 – Diagrama de fase parcial (temperatura e pressão) para o grafite e o diamante (LÓPEZ-URIAS, 2003).

No cristal do grafite existem vários planos de átomos sobrepostos formando uma estrutura estratificada tridimensional anisotrópica. As ligações  $\sigma$  entre os átomos de um mesmo plano são extremamente fortes, tal que o módulo de Young na direção do plano é bastante alto. Contudo, a interligação de planos é feita através de forças de Van der Waals, fazendo com que sua conectividade seja baixa e que os planos possam deslizar facilmente um sobre o outro. Dessa forma, a dureza do grafite na direção normal aos planos gráfiticos torna-se bastante baixa. Uma aplicação bastante comum para o aproveitamento dessa condição estrutural é o grafite usado na escrita e como lubrificante (SANTOS, 2005).

Avaliando as propriedades químicas do grafite, vê-se que o mesmo é estável. Não é dissolvido por solventes orgânicos ou inorgânicos, não reage com ácidos e sais, à exceção daqueles que possuem grande tendência à oxidação como, por exemplo, a mistura  $[H_2SO_4 + HNO_3]$  (SANTOS, 2005). Geralmente participa de reações de três tipos: formação de carbetos, oxidação e formação de compostos estratificados.

O diamante é outra forma cristalina do carbono puro. Consiste integralmente de átomos com hibridização  $sp^3$ , dispostos em uma rede cúbica de face centrada. Devido à coordenação de quatro átomos dentro da rede, as ligações  $\sigma$  no diamante formam uma estrutura rígida tridimensional conforme apresentada na Figura 7.

Diferente do grafite, o diamante possui alta dureza 100 GPa, e módulo de elasticidade de aproximadamente 1050 GPa, além de baixo coeficiente de atrito. Além das propriedades de dureza e módulo de elasticidade, outras diferenciações como a distância inter-atômica (a) e a massa específica estão relacionadas na Tabela 2 (SANTOS, 2005).

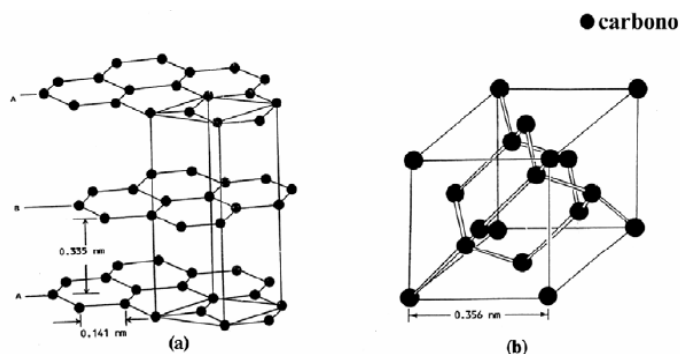


Figura 7 – Representação da estrutura cristalina do grafite (a) e do diamante (b) (LÓPEZ-URIAS, 2003).

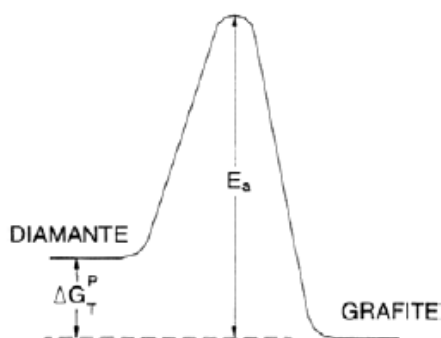
Mesmo não sendo em temperatura e pressão ambientes a forma termodinamicamente mais estável, a fase diamante do carbono existe e se mantém em condições ambientes. Este fenômeno é resultado da existência das ligações simples e duplas entre átomos de carbono nos planos do grafite e como resultado existe uma alta barreira cinética para a transição grafite-diamante, tal como representada na Figura 8. Sob altas temperaturas e pressões esta barreira pode ser superada e o processo de formação grafite-diamante acontece (SANTOS, 2005).

Tabela 2 – Comparação entre as propriedades físicas do grafite (G) e do diamante (D), sendo “a” a distância inter-atômica na ligação  $\sigma$  (DECHANDT, 2005).

sp <sup>3</sup> (%)	a (nm)	Massa específica (g/cm <sup>3</sup> )	Módulo de Young (GPa)	Dureza (GPa)
(G) 0	(G) 1,42	(G) 2,36	(G) 685 (   ao plan), 10 (⊥)	(G) Baixa (⊥ ao plano)
(D) 100	(D) 1,52	(D) 3,51	(D) 1050	(D) 100

Por sua vez, filmes diamantados são policristalinos e podem constituir-se de grãos muito pequenos e/ou grãos relativamente grandes (SANTOS, 2005). As propriedades mecânicas, elétricas e óticas dos filmes de diamante se aproximam das do diamante bruto. Essas propriedades são e continuarão a ser exploradas de modo a criar produtos novos e melhores. Na sequência, os filmes de carbono amorfo e “Diamond Like Carbon” (DLC) serão detalhadamente estudados.



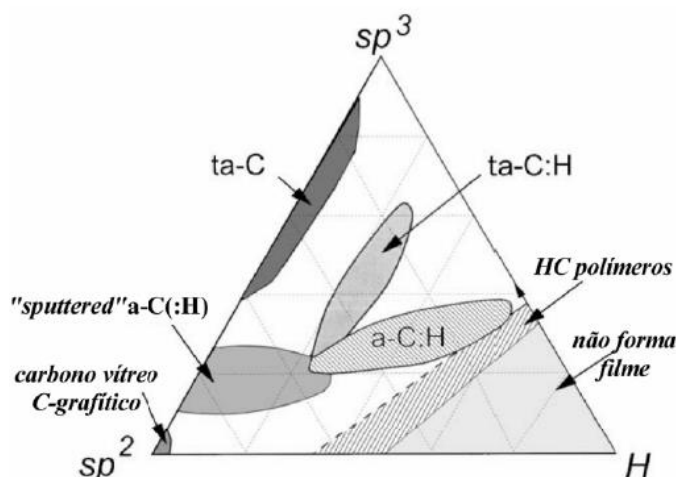


*Figura 8 - Representação da barreira cinética entre as fases grafite e diamante, em pressão e temperatura ambientes (LÓPEZ-URIAS, 2003).*

### 2.2.3 Filmes de Carbono Amorfo e “Diamond Like Carbon” (DLC)

Estado amorfo é estado sólido da substância que se caracteriza pela isotropia de propriedades e ausência de ponto de fusão. Com o aumento da temperatura a substância amorfa amolece e se transforma gradualmente em estado líquido. Na substância amorfa existe a concordância na disposição de partículas vizinhas (ordem à pequena distância). Com o aumento da distância esta concordância diminui. Por isso na substância amorfa não existe a ordem a médias e grandes distâncias (SANTOS, 2005).

Conforme representado na Figura 9, o carbono amorfo ou “amorphous Carbon” (a-C), o qual pode se apresentar na condição hidrogenado (a-C:H) sendo caracteristicamente macio ou na condição de baixa hidrogenação [a-C(:H)] sendo caracteristicamente duro, é um estado metaestável do carbono, que contempla uma vasta gama de possíveis arranjos atômicos e ligações químicas. Existem diversos tipos de materiais de carbono amorfo, como por exemplo: carbono amorfo disperso, carbono vítreo, algumas fibras a base de carbono, filmes de carbono amorfo obtidos pelos métodos PVD, CVD, PECVD e etc. Esses filmes têm dureza elevada e podem ser chamados de filmes de carbono tipo diamante, ou como é conhecido “Diamond Like Carbon” (DLC) (NAKAMURA, 2003).



- a) ta-C – carbono tetragonal
- b) ta-C:H – carbono tetragonal hidrogenado
- c) a-C:H – carbono amorfo hidrogenado;
- d) a-C(:H) – carbono amorfo com baixa hidrogenação;
- e) HC polímeros – filmes poliméricos;
- f) Carbono vítreo C-grafítico – carbono na forma de grafite puro
- g) Não forma filme – região que devido as características de composição ( $sp^2$ ,  $sp^3$  e H) não forma uma estrutura

Figura 9 – Diagrama ternário para o carbono amorfo (NAKAMURA, 2003).

Nestes filmes o carbono pode existir nas três formas de hibridização  $sp^3$ ,  $sp^2$  e  $sp^1$  cuja relação determina as várias propriedades: mecânicas, ópticas, elétricas, etc. (NAKAMURA, 2003). Com a variação dos possíveis parâmetros de processo é possível se obter uma variada gama de filmes e propriedades. Na Figura 9 é apresentado o diagrama ternário de fase mostrando as possíveis variações dos filmes DLC e as nomenclaturas associadas. No presente trabalho é de importância apenas o a-C(:H) (duro), e suas propriedades podem ser vistas e comparadas com as demais formas alotrópicas do carbono e filmes de carbono amorfo na Tabela 3.

Tabela 3 – Comparação das principais propriedades do carbono amorfo com outros materiais como diamante, grafite, C60 e polietileno (DECHANDT, 2005).

Descrição	$sp^3$ (%)	H (%)	Massa Específica(g/cm³)	Dureza(GPa)
Diamante	100	0	3,515	100
Grafite	0	0	2,267	
Carbono evaporado	0	0	1,9	3
Carbono Bombardeado	5	0	3,2	
ta-C	73-80	0	2,94-3,1	50-80
<b>a-C(:H) duro</b>	<b>60</b>	<b>30-40</b>	<b>1,6-1,2</b>	<b>10-50</b>
a-C:H macio	40	40-50	1,2-1,6	<10
ta-C:H	70	<30	2,4	<50

Voltando a Figura 9, as concentrações dos estados  $sp^2$  e  $sp^3$  e de hidrogênio definem a estrutura e as propriedades físicas dos carbonos amorfos. Algumas regiões do diagrama definem grupos específicos de carbonos, tais como os carbonos amorfos formados por “sputtering”, os tetraédricos (ta-C), os grafíticos (ga-C), assim como suas fases hidrogenadas. Também estão representadas as regiões do carbono vítreo, dos polímeros HC e a região na qual não se forma filme conforme

descrito por (NAKAMURA, 2003), (ERA, 1999), (NARITA, 2002), (RICHARD, 1997), (SANTOS, 2005) e (TALYZIN, 2001).

De acordo com a quantidade de ligações do tipo  $sp^3$  e  $sp^2$ , os filmes DLC podem ser classificados em três grupos principais, a saber (SANTOS, 2005):

- Amorfos tetraédricos não hidrogenados (ta-C), contendo alta porcentagem de ligações  $sp^3$  ( $> 70\%$ ) e um teor desprezível de hidrogênio.
- Amorfos tetraédricos hidrogenados (ta-C:H), contém menos do que 70% de ligações  $sp^3$  e teores de hidrogênio de até 30%.
- Amorfos pouco hidrogenados [a-C(:H)], contendo teores mínimos de hidrogênio, porém com maior proporção de ligações do tipo  $sp^2$  que os filmes ta-C;
- Amorfos hidrogenados (a-C:H), contendo menos de 60% de ligações  $sp^3$  com porcentagem de hidrogênio entre 30 e 50%;

Os filmes a-C(:H) têm valores de dureza entre 10-50 GPa enquanto que os filmes ta-C(:H) são geralmente mais duros com valores de dureza entre 30-80 GPa conforme apresentados na Tabela 3 e referenciado por (PRASSIDES, 1996) e (TAYLOR, 1993).

Dentre as mais proeminentes vantagens dos filmes de DLC estão sua elevada dureza, baixo coeficiente de atrito e baixa taxa de desgaste. O comportamento do DLC é diferente da maioria das séries tribológicas, sendo caracteristicamente observado, que produtos provenientes do desgaste dos filmes DLC, os quais têm natureza gráfica, são transferidos para a interface entre a superfície do material que constitui o par tribológico, formando-se então a chamada camada de transferência entre os materiais em contato, que pode ser caracterizada como um lubrificante sólido, conforme já comentado. O DLC presente nesta camada de transferência tem um efeito de deslizamento entre os materiais em contato fazendo com que ambos os materiais estejam sendo protegidos do desgaste. O crescimento e especialmente a adesão desta camada de transferência depende criticamente das condições químicas da superfície do contra corpo e das condições tribológicas e de meio ambiente (ROBERTSON 1, 2002).

O DLC tem sido estudado extensivamente como um revestimento tribológico e assim descrito em artigos publicados por (ERA, 1999) e (RICHARD, 1997), (ROBERTSON 1, 2002) e (ROBERTSON 2, 2002), (HADDON, 1994), (WEBSITE 1) e (SJOSTROM, 1995) e está estabelecido também em diversas aplicações

industriais, tais como as indústrias químicas, biológicas, de tecnologia espacial, na fabricação de discos rígidos e componentes automotivos de alta tecnologia. Dentre outros, estes são exemplos de aplicação onde não seria possível o emprego de lubrificantes líquidos ou que devido as elevadas solicitações devem-se aplicar os filmes DLC para se evitar desgastes prematuros, conforme (CURL, 1997) e (HADDON, 1994). (NAKAMURA, 2003) e (WYPYCH, 2002).

#### **2.2.4 Recozimento de Filmes DLC Tipo a-C:H**

Modificações estruturais podem ser causadas aos filmes DLC em temperaturas acima dos 350°C sob atmosfera ambiente, isto é, em contato com oxigênio e outras espécies reativas, que causa a princípio a oxidação do substrato revestido pelo filme. No presente trabalho as amostras com revestimento DLC serão processadas sob vácuo, o que modifica o comportamento e a temperatura na qual o filme perde sua estabilidade química e estrutural.

Estudos realizados mostram que sob vácuo os filmes a-C:H perdem sua estabilidade a partir dos 500°C, quando as ligações  $sp^3$  devido a desorção de hidrogênio começam a se degradar e formar as do tipo  $sp^2$  conforme Robertson descreve em uma de suas revisões sobre filmes DLC (ROBERTSON 1, 2002), assim como (MYUNG, 2005).

#### **2.2.5 Comportamento de Filmes DLC em Presença de Hidrogênio e Argônio**

Conforme apresentado por (SHINOHARA, 2008) e (STEPANOVIĆ, 2007), a exposição dos filmes DLC a íons de hidrogênio leva a uma degradação através da quebra gradativa das ligações C-H. Os radicais formados são então desorvidos devido a sua volatilidade (HOPF, 2003) e (HOPF, 2005) e o processo é realimentado quando pela ação da temperatura, ocorre a reestruturação parcial dos defeitos criados e novamente os íons de hidrogênio agem na formação de compostos voláteis, como moléculas de metano (SHINOHARA, 2008).

A ação do argônio vem no sentido de se criar defeitos na superfície bombardeada devido ao seu alto coeficiente de produção de “sputtering” e a partir deste defeito o hidrogênio existente se liga aos átomos superficiais passivando as ligações pendentes “dangling bonds” próximas a superfície. Esta ação conjunta entre íons de argônio e hidrogênio é chamada de “synergistic effect” e pode culminar até a

completa destruição das estruturas existentes no filme (HOPF, 2003), (HOPF, 2005) e (STEPANOVIĆ, 2007).

No presente trabalho procurou-se determinar a mistura dos gases Ar e H<sub>2</sub>, para a qual este efeito sinérgico é mais proeminente.

#### **2.2.6 Melhora da Adesão de Filmes DLC Através da Dopagem dos Filmes com Metais**

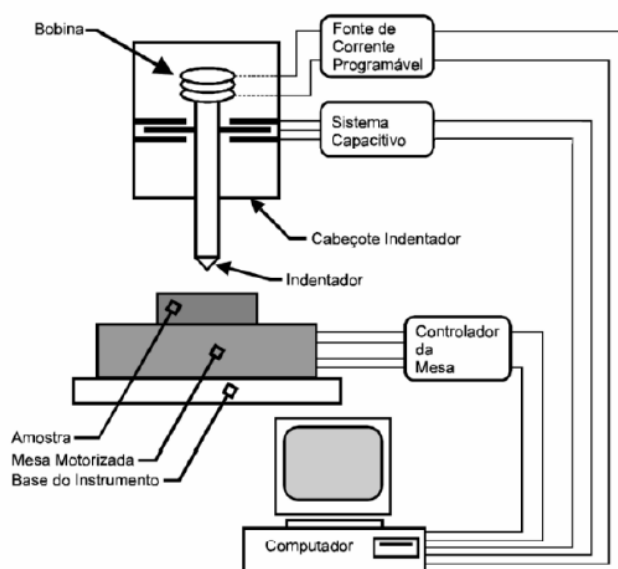
Outro aspecto importante a ser considerado, é que a deposição de um filme intermetálico entre o substrato e o filme DLC melhora significativamente a adesão, uma vez que a dopagem com metais possibilita um maior suporte a carregamentos mecânicos e também na resistência a propagação de trincas conforme (GÓMEZ, 2005).

Grande parte dos estudos realizados utiliza metais como Ti, Ta ou Cr, para a formação dos carbonetos. Isto, devido ao fato de possuírem maior estabilidade a corrosão e oxidação em relação a outros metais, como citado por (GASSNER, 2006), o que levaria a deterioração do filme e conseqüente falha prematura na adesão.

No presente trabalho utiliza-se o Cr como formador de um filme intermetálico. O filme intermetálico não entra em contato com o corpo externo que formará o par de atrito, isto é, sua função é apenas a de promover a adesão e o suporte mecânico para o filme DLC.

#### **2.2.7 Propriedades Nanomecânicas do Filme DLC**

As propriedades nanomecânicas dos filmes de DLC do tipo a-C:H, foram investigadas neste trabalho através do uso da técnica de nanoindentação. Os testes nanomecânicos consistem basicamente na obtenção de curvas de carga aplicada versus a profundidade de penetração da ponta de diamante do nanoindentador, a partir da superfície da amostra analisada. Um desenho esquemático do equipamento de nanoindentação é apresentado na Figura 10.



*Figura 10 – Desenho esquemático do sistema do equipamento de Nanoindentação (DECHANDT, 2005).*

A amostra é colocada sobre uma mesa com movimentação no plano x-y, de forma que utilizando um microscópio com uma câmera CCD, é possível selecionar o ponto exato a ser estudado. A carga (força) aplicada pela ponta do nanoindentador sobre a amostra é selecionada pelo usuário, assim como outros parâmetros tais como taxa de variação de carga, tempo de repouso com carga máxima, número e carga de indentações sucessivas, etc. Os dados de carga/descarga, profundidade de penetração e tempo são simultaneamente adquiridos.

Neste trabalho, foi utilizada uma ponta de diamante tipo Berkovich de formato piramidal com base triangular, onde cada lado faz um ângulo de  $65,3^\circ$  com a normal à base. A carga é aplicada em forma de carregamentos e descarregamentos sucessivos com cargas crescentes num mesmo ponto para medir a variação da dureza em função da profundidade de penetração.

A dureza ( $H$ ) e o módulo de elasticidade ( $E$ ) são calculados utilizando-se o método descrito por (OLIVER, 1992). Essas grandezas são obtidas a partir de um ciclo completo de aplicação e alívio de cargas (carregamentos e descarregamentos). A Figura 11 mostra uma representação esquemática de uma seção em dois momentos de uma indentação e a Figura 12 apresenta a respectiva curva de carga/descarga em função da profundidade ou deslocamento da ponta de diamante na amostra.

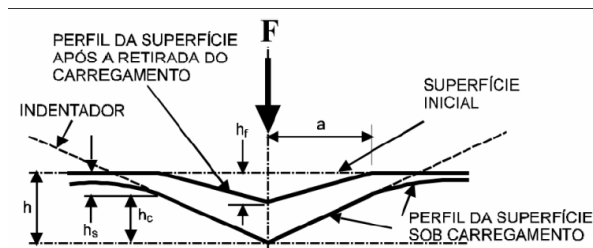


Figura 11 – Desenho esquemático de uma seção em dois momentos de uma indentação (OLIVER, 1992).

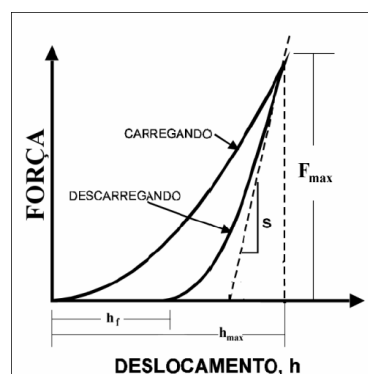


Figura 12 – Ciclo completo de carga e descarga de um teste de Nanoindentação (OLIVER, 1992).

A dureza está relacionada com as propriedades plásticas, que determinam de que modo e o quanto um material sólido é deformado pelo efeito da aplicação de uma força perpendicular à superfície, através de um penetrador feito de um material duro, como neste caso, o diamante. Quanto menor a deformação permanente verificada, maior o valor da dureza  $H$ . A dureza possuirá maior ou menor variação em função da rugosidade da superfície analisada (JIANG, 2008). Valores usuais de dureza para filmes DLC, podem variar de 10 a 80 GPa, como observado na Tabela 3.

Por outro lado o refinamento das técnicas de medição de dureza tem-se dado em função da evolução tecnológica dos instrumentos de medida, motivada pela necessidade crescente de se caracterizar materiais para uso em diferentes segmentos tecnológicos (AMZALLAG, 1995), (HIRLIMANN, 1990), (IWAMURA, 1990) e (OSHUSI, 1991).

### 2.2.8 Espectrometria Raman de Filmes DLC

A espectrometria Raman é uma rápida e não destrutiva maneira para se caracterizar materiais carbonosos (FERRARI, 2000) e (FERRARI, 2004). Daí a sua

grande aplicabilidade na caracterização de filmes DLC. Todos os arranjos carbonosos mostram semelhanças nos seus respectivos espectros Raman na região entre os números de onda 800 e 2000  $\text{cm}^{-1}$ . Os picos G e D se localizam próximos ao número de onda 1560 e 1360  $\text{cm}^{-1}$ . Os picos G formam-se devido ao esticamento  $E_{2g}$  de todos os pares de átomos  $\text{sp}^2$  em ambas as formas, anel ou cadeia. O pico D forma-se devido aos modos de respiração  $A_{1g}$  dos átomos  $\text{sp}^2$  dispostos apenas em anéis, conforme Figura 14 (CASIRAGUI, 2005). No grafite perfeito este último modo é proibido, e tornar-se-á ativo apenas na presença de desordem.

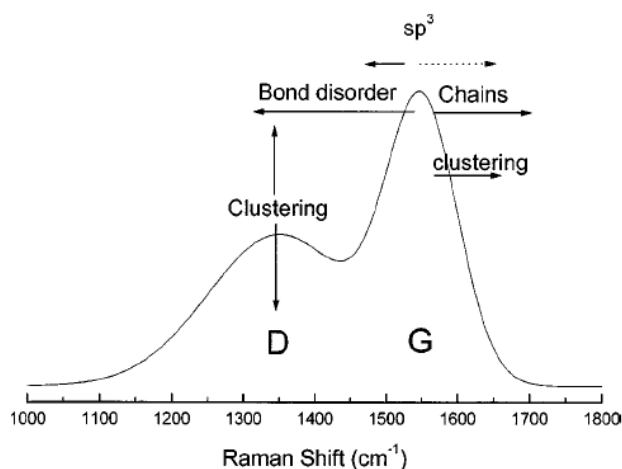


Figura 13 – Representação esquemática das principais influências num espectro Raman, deconvoluído por uma curva lorentziana, para um filme DLC (FERRARI, 2000).

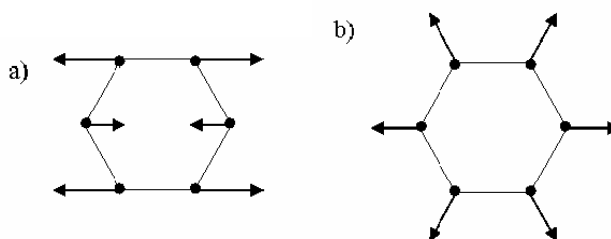


Figura 14 - Modos de simetria a)  $E_{2g}$  e b)  $A_{1g}$ .

Normalmente o comportamento das bandas G e D são influenciados por fatores relacionados a conversão das ligações  $\text{sp}^3$  em ligações  $\text{sp}^2$ , isto é, a conversão das propriedades mais próximas do diamante em outras mais próximas do grafite. Esta mudança nas propriedades faz com que a resistência mecânica por sua vez seja menor. Usualmente determinam-se as variações causadas pela conversão das ligações através da relação entre as intensidades dos picos D e G, a qual é representada como  $I_D/I_G$ . Esta relação é muito abordada na apresentação dos resultados deste trabalho, pois como já dito, procurou-se determinar neste estudo



sob quais condições de processamento atinge-se o maior grau de degradação, ou seja, grafitização do filme DLC.

Tomando como base a Figura 13 pode-se correlacionar os seguintes critérios para avaliação do espectro Raman de um filme DLC conforme descrito em (IRMER, 2005):

- O pico G tende a maiores números de onda conforme a relação de ligações  $sp^3/sp^2$  diminui;
- A intensidade do pico D diminui com o incremento da relação de ligações  $sp^3/sp^2$ ;
- A relação  $I_D/I_G$  tende a 0 quanto maior a for a quantidade de ligações  $sp^3$ ;
- O pico D aparece indicando que um caráter mais grafítico está se formando.

Na Figura 15(a) são exemplificados alguns espectros típicos para DLC's explicitando sua variação para diferentes concentrações de Hidrogênio e diferentes relações de ligações  $sp^3/sp^2$ . Quando se observa a Figura 15(b) podem-se verificar pelo diagrama ternário de fases do carbono, as regiões onde se formam as fases que identificam os espectros da Figura 15(a) onde:

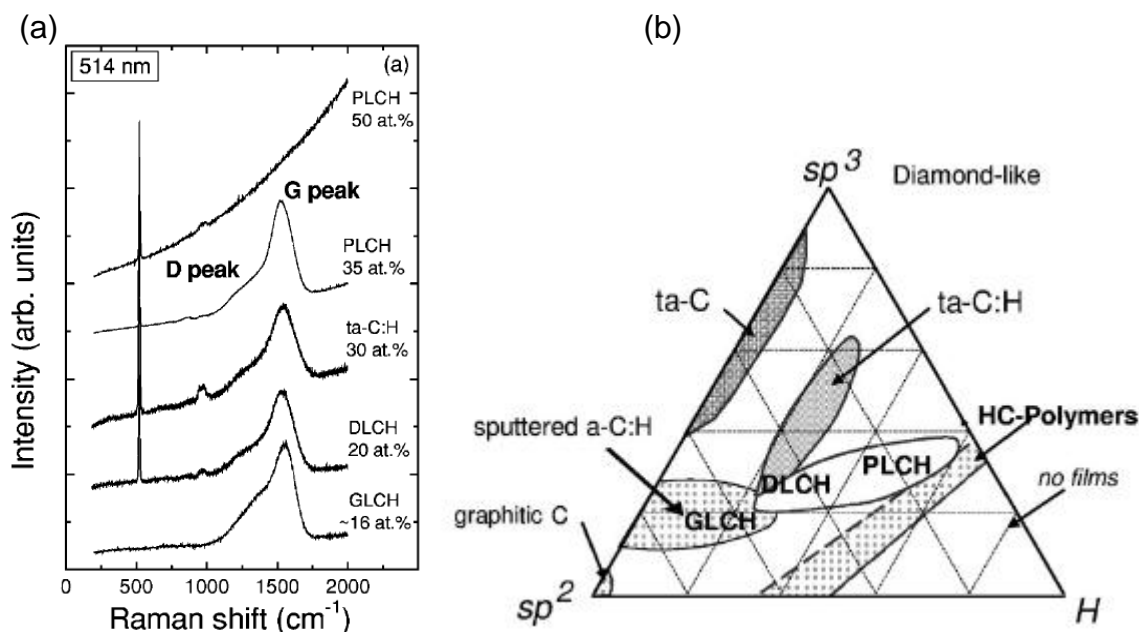


Figura 15 – (a) Espectro Raman para filmes DLC sob um laser de comprimento de onda de 514 nm; (b) Diagrama ternário com as possíveis estruturas de DLC em função das ligações  $sp^2$ ,  $sp^3$  e da quantidade de hidrogênio (CASIRAGUI, 2005).

- PLCH 50at.%, significa um “hydrogenated polymer like carbon”, contendo 50% de hidrogênio na sua composição atômica;
- PLCH 35at.%, significa um “hydrogenated polymer like carbon”, contendo 35% de hidrogênio na sua composição atômica;
- ta-C:H 30at.%, significa um “hydrogenated tetraedrical carbon”, contendo 35% de hidrogênio na sua composição atômica;
- DLCH 20at.%, significa um “hydrogenated diamond like carbon”, contendo 20% de hidrogênio na sua composição atômica;
- GLCH 16at.%, significa um “hydrogenated graphite like carbon”, contendo 16% de hidrogênio na sua composição atômica;

Normalmente são utilizadas curvas lorentzianas, apresentada na Figura 16 para a determinação aproximada das posições, intensidades e larguras dos picos D e G do espectro Raman de materiais com alto grau de desordem, conforme descrito por (FERRARI, 2000). A posição, a largura e a razão das intensidades dessas bandas podem ser associadas ao tamanho e ao número de domínios gráficos (NAKAMURA, 2003).

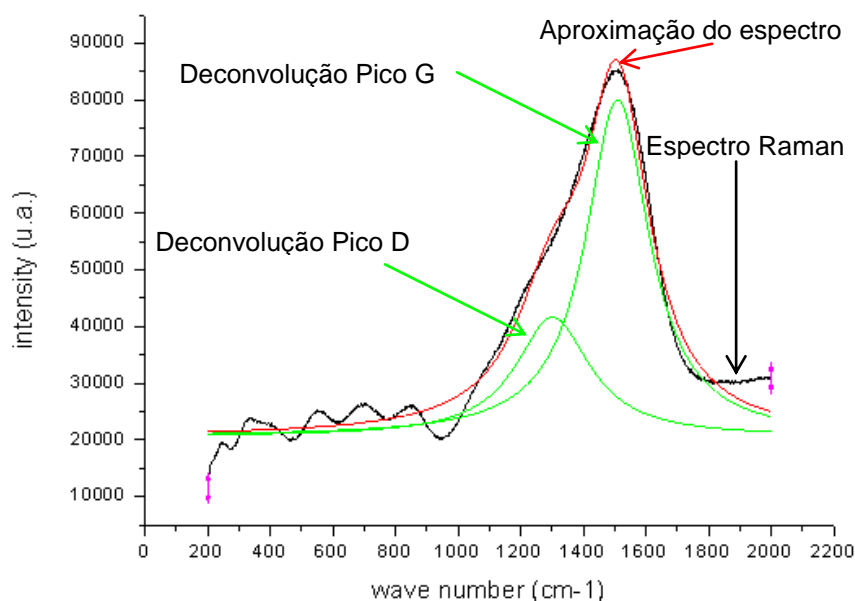


Figura 16 - Deconvolução do espectro Raman da Região 1 da amostra não processada da Fig. 4.1, segundo as respectivas curvas Lorentzianas.

A Figura 17 descreve as mudanças nas intensidades para os picos D e G. Conforme o potencial de metano ( $P_{CH_4}$ ) decai em relação ao potencial total ( $P_t$ ), verifica-se uma diminuição nas intensidades para D e G. Utilizando as curvas das

relações de potencial ( $P_{CH_4}/P_t$ ) iguais a 0,50 e 0,42 já se observa uma diminuição significativa nas intensidades, porém, ainda existem os picos para a segunda. Observando agora a diferença entre as relações com 0,42 e 0,24, verifica-se que os picos praticamente inexistem para a segunda, o que confirma a afirmação de (GASSNER, 2006) sobre as implicações da redução da quantidade de carbono durante a deposição de ligas metálicas com carbono amorfo Me:DLC.

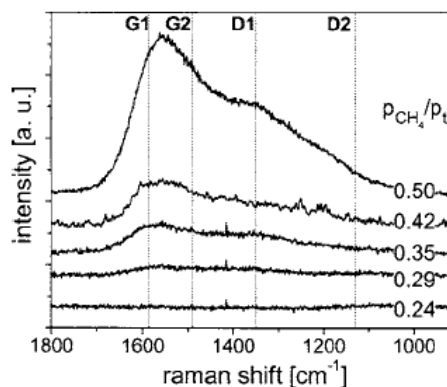


Figura 17 – Espectro Raman normalizado para  $Cr_xC_y/a-C:H$  com crescente quantidade de carbono (GASSNER, 2006).

### 2.2.9 Obtenção de Filmes DLC pela Técnica de Deposição Química à Vapor Assistida por Plasma (PACVD ou PECVD)

A técnica de deposição química à vapor, “Chemical Vapor Deposition” (CVD), não é nova. Em 1960 foram introduzidos os termos CVD e “Physical Vapor Deposition” (PVD) para distinguir os processos de deposição química a vapor dos processos de deposição física a vapor. Neste mesmo ano, introduziu-se essa técnica na fabricação de semicondutores. Em 1974 foram introduzidos os processos de CVD enriquecidos por plasma, “Plasma Assisted Chemical Vapor Deposition” (PACVD), também conhecida como “Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition” (PECVD). Hoje, essa tecnologia, está se desenvolvendo cada vez mais rápido para aumentar as taxas de deposição dos filmes produzidos e as melhorar as características dos mesmos, permitindo uma maior gama de aplicações dessa técnica (SPEAR, 1993).

Com o processo PECVD, é possível a deposição de filmes isolantes, tais como nitreto de silício, óxido de silício e filmes “Diamond Like Carbon” DLC, com alto grau de pureza e controle estrutural do filme. Uma das maiores vantagens dos processos PECVD é a baixa temperatura de deposição comparada com outros

processos de CVD convencionais. Por exemplo, para se depositar filmes DLC por processos de CVD convencionais (por ativação térmica), são necessárias temperaturas da ordem de 700° a 900°C, enquanto que por PECVD, temperaturas de 250° a 350°C, são suficientes para o processo de deposição e isso possibilita a deposição em diversos materiais, que não apenas os metálicos (PIERSON, 1992). A baixa temperatura aprimora ainda, o refinamento da estrutura obtida e conseqüentemente as propriedades físicas do filme depositado.

Apesar de ser um processo de deposição muito vantajoso, o processo PECVD, possui algumas limitações, como por exemplo:

a) A dificuldade de se obter a deposição de filmes puros (em muitos casos, a desorção de subprodutos e outros gases é incompleta, por causa da baixa temperatura e esses gases, particularmente hidrogênio, ficam inclusos no filme depositado);

b) O PECVD tende a criar uma tensão interna compressiva nos filmes depositados (particularmente quando se utiliza baixas frequências). Esse problema não é tão crítico quando se utiliza filmes finos (caso em questão neste trabalho), porém, para filmes espessos utilizados tipicamente em aplicações mais específicas, o processo conduz a rachaduras e descolamento do filme;

c) A danificação dos substratos devido ao bombardeamento iônico do plasma, particularmente se a energia exceder 20 eV. Além disso, os plasmas reagem fortemente com a superfície do filme depositado. Desta forma, a taxa de deposição e as propriedades dos filmes dependem da uniformidade do plasma.

A principal vantagem que ocorre ao acrescentar o uso do plasma no processo de CVD é a possibilidade de serem criadas espécies reativas e até mesmo novas espécies, deposição com temperaturas baixas e até a criação de novos materiais que não são possíveis de serem obtidos com técnicas convencionais de CVD (MANSANO, 2002) e (PIERSON, 1992).

#### **2.2.9.1 Tipos de Equipamentos de Deposição por PECVD**

“Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition” (PECVD) é o nome genérico dado a qualquer técnica de deposição química assistida por plasma. Existem diversas técnicas para a geração do plasma, que se diferenciam pelo modo de acoplamento (capacitivo ou indutivo), pressão de trabalho, frequência de operação ou densidade de íons no processo. Essas diferenças influenciam nas possíveis

aplicações dos sistemas de deposição (MANSANO, 2002), (PIERSON, 1992). Uma variante desses processos é conhecida como “Electron Cyclotron Resonance”. O sistema ECR utiliza uma fonte de microondas para a geração do plasma com frequências entre 916 MHz e 3,5 GHz, empregando também, um campo magnético estático (ímãs permanentes), possibilitando assim, densidades da ordem de  $10^{11}$  a  $10^{13}$  íons/cm<sup>3</sup>). Este sistema trabalha com pressões baixas (< 10 mTorr), apresentando uma alta densidade com baixos potenciais de plasma, possibilitando obter filmes de excelente qualidade com temperaturas extremamente baixas (<120°C) (MANSANO, 2002) e (SPEAR, 1993). Este processo se assemelha bastante com o processo de deposição realizado nas amostras revestidas pela Robert Bosch Limitada e utilizadas no presente trabalho.

Existe uma variação deste sistema, que é o ECR multipolar ou DECR (ECR Distribuído). Neste sistema, várias antenas de microondas são colocadas no interior da câmara, aumentando a área de deposição, que é o maior problema encontrado nos sistemas convencionais que utilizam microondas (MANSANO, 2002) e (SPEAR, 1993).

#### **2.2.9.2 O Processo de Deposição por PECVD**

Com a aplicação de plasma, é possível separar a temperatura de deposição da geração dos radicais responsáveis pela formação do filme. Desta forma, os sistemas de deposição por PECVD, possibilitam o melhor controle dos processos, um maior número de parâmetros de deposição (potência, temperatura, pressão, vazão dos gases, composição gasosa, distância entre as amostras nos reatores, distância entre o plasma e as amostras, etc.) (MANSANO, 2002) e (SPEAR, 1993). O plasma é gerado pela aplicação de RF, microondas ou outra fonte de potência, a um gás (ou gases) em baixa pressão. Os elétrons presentes são acelerados pelo campo elétrico existente e se chocam com as espécies gasosas. Destes choques ocorrem várias reações conforme já descrito anteriormente por (BRUNATTO, 2000).

Nos processos de deposição de filmes DLC por PECVD, após a dissociação do gás ou gases, normalmente hidrocarbonetos, durante a formação e manutenção do plasma, tem-se o crescimento do filme depositado, que compreende as seguintes etapas (MANSANO, 2002):

- Formação dos radicais no plasma;
- Recombinação dos radicais (criação dos precursores);

- Difusão dos precursores até a superfície do substrato;
- Quimisorção e condensação das moléculas na superfície do substrato;
- Formação de ligações das moléculas adsorvidas com seus vizinhos na superfície do substrato;
- Retirada das espécies pelo sistema de vácuo;

Neste caso, os substratos são colocados sob potencial negativo em relação ao plasma, o que promove a aceleração dos íons, espécies neutras e excitadas em direção ao mesmo, o que caracteriza o bombardeamento iônico para o crescimento do filme. Normalmente neste processo de deposição existe a presença inerente do hidrogênio devido à constituição dos gases (hidrocarbonetos) utilizados para se obter filmes de DLC conterem invariavelmente hidrogênio (em maior ou menor quantidade) (SPEAR, 1993).

O crescimento e as propriedades dos filmes de DLC são controlados pela temperatura do substrato e/ou pelo potencial. A dureza, densidade e índice de refração dos filmes aumentam com o aumento do potencial do substrato. As taxas de deposição também, usualmente, aumentam com o aumento do potencial, limitado a alguns casos em que a mistura gasosa pode, dentro do processo naturalmente concorrente entre deposição e erosão do filme em crescimento, acarretar um processo erosivo mais proeminente e com isso afetar negativamente as propriedades do filme depositado. Estudos análogos foram realizados por alguns autores (MYUNG, 2005), (SHINOHARA, 2008) e (STEPANOVIĆ, 2007) que comprovam tal afirmação.

Diversos autores foram estudados para um melhor entendimento dos processos de deposição e as respectivas características dos filmes depositados. Sendo de interesse, o leitor pode consultar (BAN, 2002), (CHOI, 1997), (GRILL, 1999), (LIFSHITZ, 1999), (MANSANO, 2002), (PIERSON, 1992), (ROBERTSON 1, 2002), (ROBERTSON 2, 2002), (SPEAR, 1993), (TALYZIN, 2001) e (VENCAMMEM, 2000).

### 3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

#### 3.1 SUBSTRATO: Material e Geometria das Amostras

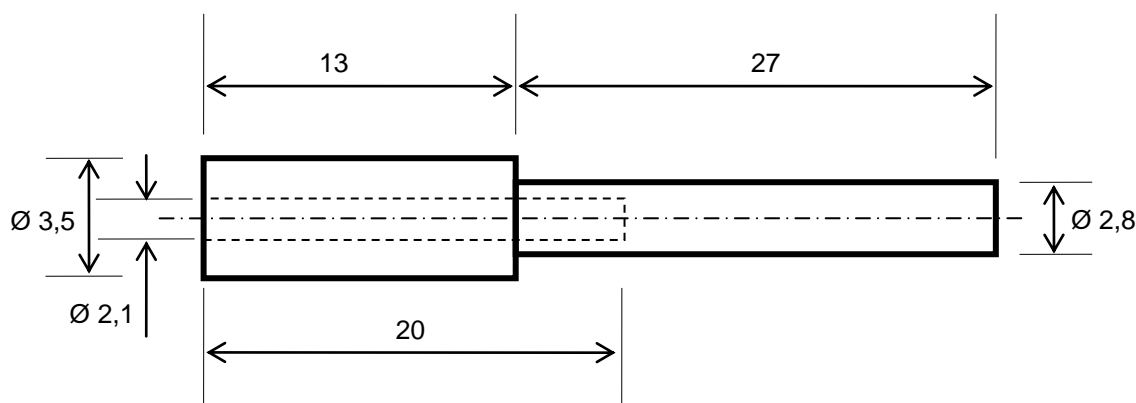
O substrato utilizado para a deposição do filme DLC é o aço ABNT M2 cuja composição química é apresentada na Tabela 4.

*Tabela 4 – Elementos de liga presentes no aço ferramenta M2 conforme ABNT*

C	Cr	W	Mo	V	Si	Mn	Ni	Co
0,85	4,25	9,52	6,25	2,46	-	0,45	-	-

O substrato apresenta condições de rugosidade ( $R_z$ ) antes e após revestimento, idênticas para as mesmas condições de medição. O valor médio obtido para as amostras pelos processamentos de retífica fina foi de  $0,63 \pm 0,05 \mu\text{m}$ .

Pelo fato da amostra estar revestida, a medida da temperatura do substrato foi realizada por meio de um termopar do tipo K (Chromel-Alumel), com diâmetro de 2 mm, inserido no interior da amostra de acordo com a furação realizada por um processo de eletro-erosão, conforme especificado na Figura 18.



*Figura 18 – Detalhe do furo para a introdução do termopar nas amostras do aço ABNT M2.*

As amostras foram lavadas antes da deposição do filme DLC e do bombardeamento iônico, com um solvente de base isoparafínica com nome comercial: ISOPAR H. As peças entram em contato com o solvente aquecido e sob ação de uma fonte de ultra-som, que confere ao processo maior eficiência. Todo o

processo ocorre sob vácuo por questões de segurança pois, tendo em vista que o ponto de fulgor do produto encontra-se próximo dos 56°C e que a temperatura de trabalho está na faixa dos 90°C, a auto-combustão seria imediata na presença de oxigênio.

### 3.2 DEPOSIÇÃO DO FILME DLC

A deposição foi realizada pelo processo de “Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition” (PECVD) conforme ilustrado no item 2.2.9.2 em um reator de dimensões industriais pertencente a Robert Bosch Ltda. Neste caso em se tratando de um processo cujo segredo industrial deve ser protegido, os detalhes serão limitados, não entrando dessa maneira nos parâmetros do processo de revestimento.

Os filmes depositados possuem as características de acordo com a Tabela 5:

*Tabela 5 – Características do filme em termos de espessura*

Constituinte	Espessura (μm)
3ª camada: DLC	1,5±0,4
2ª camada: Cr <sub>x</sub> C <sub>y</sub>	0,2±0,1
1ª camada:Cr	0,3±0,2

Devido a variação das espessuras do filme depositado e a dificuldade em se conseguir mensurar com precisão, optou-se por não realizar esta avaliação no presente trabalho

### 3.3 TRATAMENTO DE BOMBARDEAMENTO IÔNICO EM DESCARGA ELÉTRICA DE CORRENTE CONTÍNUA EM REGIME ANORMAL

#### 3.3.1 Descrição da Instalação de Processamento de Materiais por Plasma

O reator utilizado nas experiências da presente dissertação foi desenvolvido por (BRUNATTO, 2000) e está localizado no Laboratório de Tecnologia de Pós e Plasma (LTPP) da Universidade Federal do Paraná. O processamento na etapa de bombardeamento iônico das amostras foi realizado dentro do regime de descarga elétrica luminescente anormal (ou abnormal).



As partes integrantes da instalação de plasma do LTPP situado na UFPR podem ser vistas na Figura 19. Pode-se observar a:

1. fonte de potência;
2. câmara de descarga elétrica (reator);
3. os medidores de tensão, corrente;
4. a bomba vácuo mecânica de duplo estágio;
5. o medidor de pressão e;
6. o controlador dos fluxímetros dos gases de processo.

A fonte de potência constitui-se de um conversor de corrente alternada em corrente contínua do tipo pulsada de onda quadrada de 5 kW.



*Figura 19 – Reator de plasma*

Os parâmetros pré-fixados utilizados no presente trabalho foram:

- Tensão da fonte: 670 V;
- Resistência de carga em série ajustada em 50Ω;
- Período de Pulso  $t_{on} + t_{off}$  máximo: 240  $\mu$ s;
- Temperatura medida na amostra: 500°C;
- Mistura gasosa variável para Ar + H<sub>2</sub>;
- Fluxo de gases: 5 cm<sup>3</sup>/s.

O controle da temperatura da amostra foi realizado variando-se o  $t_{on}$  da fonte e pode ser verificado no item 0 (anexos)

### **3.3.2 Sistema Elétrico da Câmara de Processamento**

#### **a) DISPOSITIVO PORTA AMOSTRA OU CÁTODO**

Para a fixação das amostras a serem processadas foi necessário desenvolver um dispositivo a fim de posicionar os corpos de prova corretamente no cátodo.

A Figura 20 mostra detalhadamente as principais partes que constituem o cátodo, qual é ligado no pólo negativo da fonte de potência.

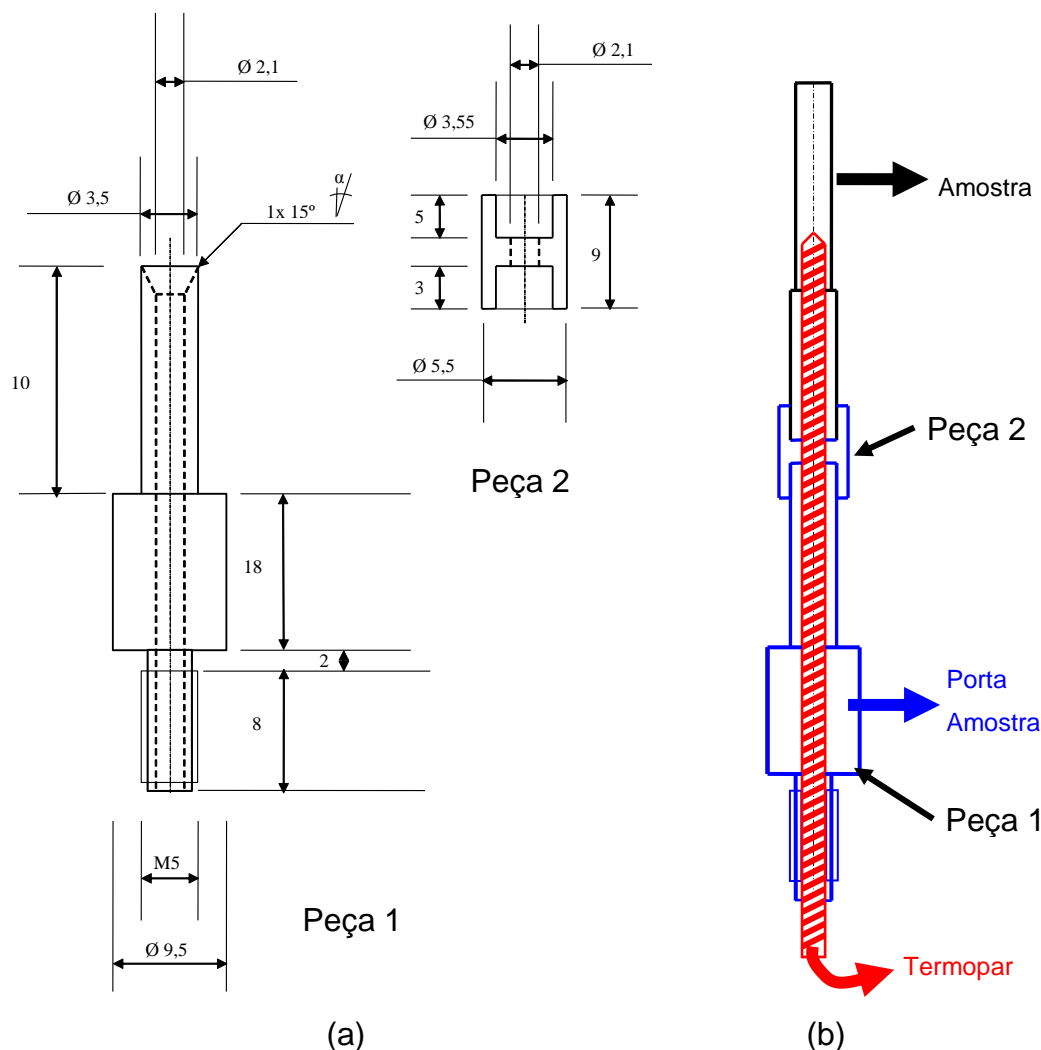


Figura 20 – (a) Dispositivo porta amostra (b) Esquema de Acoplamento Termopar-Porta Amostra-Amostra

O dispositivo foi construído em aço ABNT M2, para que possuisse as mesmas características do substrato, tais como condutividade elétrica e térmica.

O furo central de 2,1 mm nas duas peças serve para a passagem do termopar que é acoplado na perfuração axial do corpo de prova.

A peça 2 serve como máscara para proteger uma região da peça para a realização de estudos ligados a degradação térmica conforme será visto no item 3.5 e 4.

### b) ÂNODO

O ânodo constitui-se na carcaça externa do reator ou câmara de processamento, estando ligada ao positivo da fonte de potência, sendo ainda aterrado.

## 3.4 VARIÁVEIS DE PROCESSO ESTUDADAS - “Design of Experiment” (DoE)

Para o presente trabalho como já mencionado procurou-se estudar a influência da mistura gasosa e da pressão de trabalho na degradação do filme DLC depositado sobre os componentes.

A série de experimentos se resume aos dados que preenchem a Tabela 6.

*Tabela 6 – Parâmetros de Processo Utilizados para o Delineamento do Experimento*

<b>Condição</b>	<b>Pressão (Torr)</b>	<b>Mistura Gasosa (%H<sub>2</sub> / %Ar)</b>
1	4	100/0
2	4	80/20
3	4	20/80
4	4	0/100
5	3	50/50
6	3	80/20
7	3	20/80
8	2	80/20
9	2	50/50
10	2	20/80

Os parâmetros de cada processo, assim como correlações estatísticas dos patamares de tratamento encontram-se na seção de anexos. Visando garantir a reprodutibilidade dos resultados, os experimentos realizados neste trabalho ao menos duas vezes.

## 3.5 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS PROCESSADAS

Na Figura 21 são apresentadas as 4 diferentes regiões para análise, definidas para cada amostra

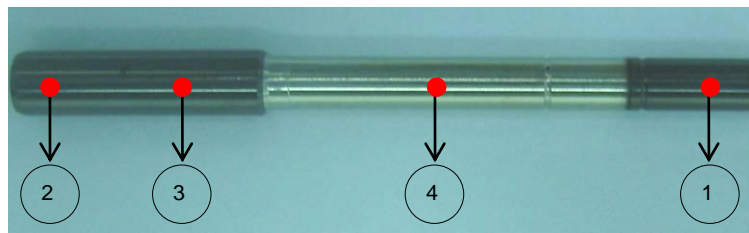


Figura 21 – Regiões de análise válidas para todas as amostras

- Região 1 da ponta da amostra revestida com DLC, usada como referência para a caracterização do estudo da degradação do filme pela etapa de bombardeamento iônico;
- Região 2 da base da amostra revestida com DLC e não exposta ao plasma durante a etapa de bombardeamento iônico, a qual é isolada da exposição ao plasma pelo uso da peça 2, conforme descrito no item 3.3.2a (ver Figura 20);
- Região 3 da base da amostra revestida com DLC e exposta ao plasma durante o bombardeamento iônico;
- Região 4 central da amostra não revestida com DLC e exposta ao plasma durante o bombardeamento iônico.

A Figura 22 exibe as distâncias relativas dos pontos de análise para as amostras estudadas em relação à extremidade.

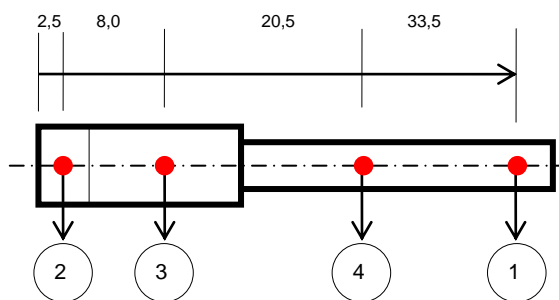


Figura 22 - Croqui dimensional das posições dos pontos de análise

### 3.5.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectrometria de Energia Dispersiva (EDS)

Para a determinação das características superficiais nas amostras utilizou-se o Microscópio Eletrônico de Varredura modelo QUANTA 200 da marca FEI da empresa Robert Bosch Ltda. O mesmo equipamento é equipado com microsonda de energia dispersiva de raios X.

A energia utilizada para as análises foi de 20kV e o tempo de exposição da amostra de 90 s para facilitar a detecção do carbono. As análises químicas obtidas pela microsonda apresentam valores qualitativos quanto a eficiência ou na degradação do filme DLC.

### 3.5.2 Espectrometria Raman

A espectrometria Raman foi realizada no Laboratório de Espectroscopia Raman do Departamento de Química da Universidade Federal do Paraná.

Os espectros Raman foram obtidos em um espectrofotômetro Renishaw Raman Imaging Microprobe System 3000, acoplado a um microscópio óptico com resolução espacial de 1,5  $\mu\text{m}$ , tendo como fonte de excitação o laser de He-Ne (632,8 nm) com potência de 0,2 mW. Os espectros foram registrados em uma faixa espectral de 200 a 3000  $\text{cm}^{-1}$ , com 3 acumulações variando entre 15 e 30, e potência do laser de 50%.

Os pontos determinados como região de análise durante a avaliação por espectrometria Raman foram os: 1, 2 e 3.

Deve-se destacar que para fins de comparação dos resultados, o espectro Raman típico obtido para a Região 4 de uma amostra não processada, o qual é característico do substrato de aço ABNT M2 na condição temperado-revenido, conforme será visto à frente, é o resultado de no mínimo 3 medidas realizadas na mesma região.

### 3.5.3 Propriedades Nanomecânicas

A avaliação das propriedades nanomecânicas dos componentes foram realizadas no Laboratório de Propriedades Nanomecânicas pertencente ao Departamento de Física.

Segue na Tabela 7 a descrição do equipamento e dos parâmetros utilizados para a determinação das curvas de nanodureza em função da profundidade de penetração, para cada ponto considerado ou respectiva região de análise.

*Tabela 7 – Resumo de dados para determinação da dureza por nanoindentação*

O equipamento:	Nanoindenter da empresa MTS.
Ponta de Prova:	Berkovich
Método de cálculo da dureza:	Método de Oliver Pharr que é compatível com a norma ISO 14577

Número de indentações por região:	6
Separação entre as indentações:	50 $\mu\text{m}$
Número de carregamentos aplicados por indentação:	10
Cargas utilizadas para cada carregamento:	0,8; 1,6; 3,2; 6,3; 12,5; 25; 50; 100; 200 e 400 mN
Tempo de aplicação de cada carga:	15 s
Tempo de permanência em carga máxima:	10 s
Tempo de descarregamento:	15 s
Valor do coeficiente de Poisson estimado para o DLC:	0,25

Deve-se destacar que para fins de comparação dos resultados, as curvas típicas de nanodureza em função da profundidade de penetração representativas do filme de DLC (válidas, portanto, para as regiões 1, 2, 3) e do substrato de aço ABNT M2 na condição temperado-revenido (válida para a Região 4), de uma amostra não processada, conforme será visto à frente, são o resultado da média de no mínimo 6 determinações respectivas para cada região.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS SEM PROCESSAMENTO (CONDIÇÃO INICIAL)

Conforme visto na Figura 21, cada amostra utilizada no presente estudo, em sua condição inicial, ou seja, aço ABNT M2 temperado e revenido e revestido com DLC sobre uma fina camada intermetálica  $\text{Cr/Cr}_x\text{C}_y$ , foi dividida em 4 regiões distintas para análise.

Os resultados da caracterização das amostras sem processamento, ou seja, em sua condição inicial revisão para os estudos propostos no presente trabalho, tanto de degradação pelo processamento do material por plasma, via bombardeamento iônico, como também ao estudo da degradação térmica.

#### 4.1.1 Determinação da concentração de Carbono nas diferentes regiões da amostra não processada

A Figura 23 apresenta o valor médio de concentração de carbono obtido por microsonda de energia dispersiva de raios-X para cada uma das 4 regiões distintas de uma amostra não-processada.

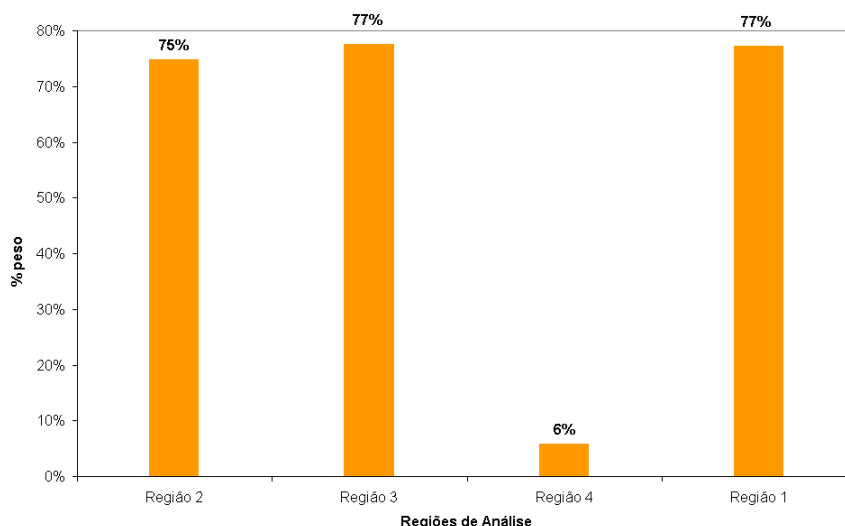


Figura 23 – Concentração de carbono obtido por microsonda de energia dispersiva de raios-X para cada uma das 4 regiões distintas de uma amostra não-processada.

Apesar desta técnica não possibilitar a determinação quantitativa de elementos leves, como C, N e O, a mesma serve para determinar de forma

qualitativa a presença de carbono nas diferentes regiões da amostra. Pode-se verificar que para a região 4, a qual caracteriza a região não revestida com DLC, existe uma queda abrupta da quantidade de carbono, tendo sido observado valor da ordem de 6% C em peso. Para as demais regiões 1, 2 e 3, todas revestidas com DLC, os valores medidos apresentam-se bastante uniformes, variando em torno de 76% C, em peso.

#### 4.1.2 Análise Raman nas diferentes regiões da amostra não processada

Quando se analisa um filme DLC na sua condição após deposição observa-se que o pico G, conforme já exemplificado na seção 2.2.8, é bastante pronunciado e o pico D mostra-se bastante sutil, quase imperceptível, como pode ser observado na Figura 24. A mesma figura apresenta os resultados da caracterização pela técnica de espectroscopia Raman das 4 regiões distintas da amostra não processada. De forma óbvia, o espectro Raman característico do filme DLC para a Região 4 é inexistente, uma vez que a mesma não apresenta o referido filme depositado. Neste caso, o espectro obtido pode ser considerado como um espectro típico representativo do substrato, no caso, o aço ABNT M2 na condição temperado e revenido, o qual é mostrado em maior detalhe, na Figura 25. Por outro lado, as demais 3 regiões da amostra considerada, apresentam espectros característicos de filme DLC, conforme esperado, de acordo com a Figura 25.

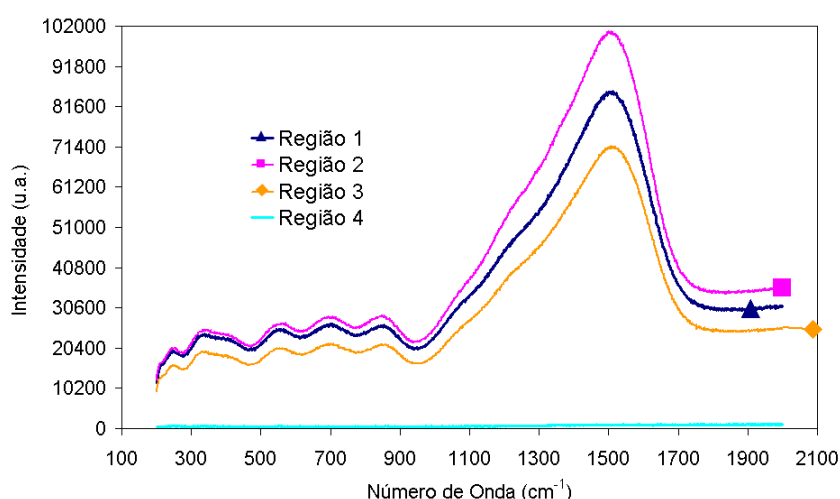
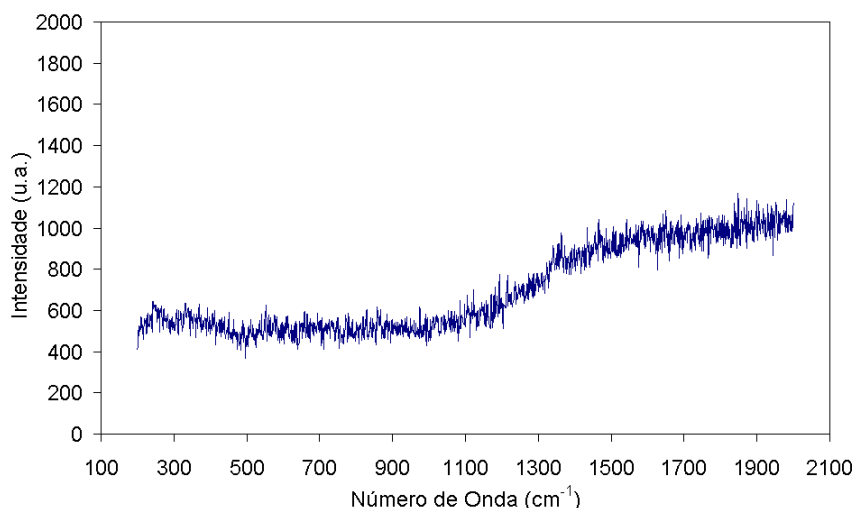


Figura 24 – Espectros Raman obtidos para cada uma das 4 regiões distintas de uma amostra não-processada.





*Figura 25 - Espectro típico representativo do substrato, no caso, o aço ABNT M2 na condição temperado e revenido (mesmo espectro da Região 4 da Fig.4.2), mostrado em maior detalhe.*

Assim como no exemplo mostrado na seção de revisão bibliográfica 2.2.8, a ausência dos picos D e G, evidenciado no espectro da Figura 25, é devido a quase inexistência de ligações carbônicas, isto é,  $sp^1$ ;  $sp^2$  ou  $sp^3$ . É importante ressaltar que na avaliação do processo de degradação/ remoção do filme DLC pelo tratamento de bombardeamento iônico em DERA, no presente trabalho, o melhor resultado dentre as condições de tratamento estudadas será aquele que apresentar um espectro similar a este aqui considerado na Figura 25, desconsiderando-se a existência ou eventual manutenção da fina camada intermediária de  $Cr/Cr_xC_y$ , após o referido tratamento.

Deconvoluindo o espectro mostrado na Figura 24, conforme anteriormente apresentando na Figura 16, com a aproximação por curvas lorentzianas para cada um dos picos D e G. Para este tratamento matemático foi utilizado o software Origin Pro 8. Deve-se enfatizar que a análise da deconvolução em curvas lorentzianas possibilita avaliar as posições relativas dos picos D e G, no espectro obtido. A relação  $I_D/I_G$ , por sua vez, dada pela relação entre as intensidades, prediz de forma aproximada se o filme analisado possui características mais diamantadas (“diamond like”), ou seja, com melhores propriedades mecânicas, ou mais gráficas (“grafite like”), ou seja, com propriedades mecânicas relativamente inferiores e portanto mais lubrificantes. Quanto mais próximo de zero o valor para esta relação, maior é a tendência do filme analisado apresentar propriedades características do diamante. A Tabela apresenta os valores obtidos para a relação  $I_D/I_G$ , para cada uma das 3 regiões que apresentam filme DLC depositado na amostra não processada,

apresentada na Figura 23. Fica evidenciado que o tratamento de deposição do filme DLC utilizado nas amostras do aço ABNT M2, no presente trabalho, resulta em um filme DLC apresentando um valor médio para a relação  $I_D/I_G$  da ordem de 0.38. Na avaliação do processo de degradação/ remoção do filme DLC pelo tratamento de bombardeamento iônico em DERA, no presente trabalho, o melhor resultado será aquele que apresentar um espectro no qual os picos D e G tendem a desaparecer, conforme já apresentado, evidenciando que o carbono do filme DLC foi praticamente todo removido pelo referido tratamento.

*Tabela 8 – Posição dos picos D e G e relações  $I_D/I_G$  para o filme DLC em cada uma das 3 regiões da amostra não processada.*

Regiões	$I_D/I_G$	D ( $\text{cm}^{-1}$ )	G ( $\text{cm}^{-1}$ )
1	0,35	1302,32	1509,24
2	0,39	1305,30	1510,06
3	0,40	1310,94	1511,80
média	0,38	1306,19	1510,37

Importante observar por fim que existe um comportamento consideravelmente homogêneo entre as relações  $I_D/I_G$  e as posições dos picos obtidos para as 3 regiões distintas da Figura 24. Os pequenos desvios podem ser atribuídos ao fato da técnica de deposição do filme de DLC, utilizada para a obtenção das amostras, se tratar de um processo industrial. O resultado evidenciado para a região 4 pode ser tomado como referência de um espectro típico de uma amostra na condição não revestida, para o aço em estudo, o que também já fora considerado.

#### **4.1.3 Curvas típicas de nanodureza para o filme de DLC e para o substrato de aço ABNT M2 para amostra não processada**

A Figura 26 apresenta as curvas típicas de nanodureza média em função da profundidade de penetração para o filme de DLC e para o substrato de aço M2, obtidos para amostra não processada. Os resultados indicam que os filmes de DLC depositados industrialmente nas amostras utilizadas para a realização do presente trabalho apresentam nanodurezas variando entre 15 e 21 GPa, para profundidades de penetração da ordem de até 1000 nm (ou seja, valor médio e desvio padrão de  $18,5 \pm 2,5$  GPa). Este valor corresponde à média para as regiões 1, 2 e 3 que apresentam filme DLC. Esta variação é usual para filmes de DLC obtidos via

industrial, conforme previamente observado na literatura especializada (ROBERTSON, 2000). Do mesmo modo, os resultados indicam que o substrato de aço ABNT M2 apresenta nanodurezas variando entre 8 e 12 GPa, para profundidades de penetração da ordem de até 1000 nm (ou seja, valor médio e desvio padrão de  $9,87 \pm 2,78$  GPa), constituindo-se em valores típicos para a região 4 de análise. Neste caso, a dispersão verificada para o substrato deve provavelmente estar associada à microestrutura polifásica característica do aço ABNT M2 temperado e revenido, o qual é rico em fases de carbeto de liga dispersas na matriz martensítica, bem como, à grande sensibilidade da técnica de nano-indentação em relação a rugosidade superficial das diferentes regiões estudadas, conforme descrito nos procedimentos experimentais, onde se evidencia a presença de possíveis fases carbonetos precipitadas na matriz martensítica.

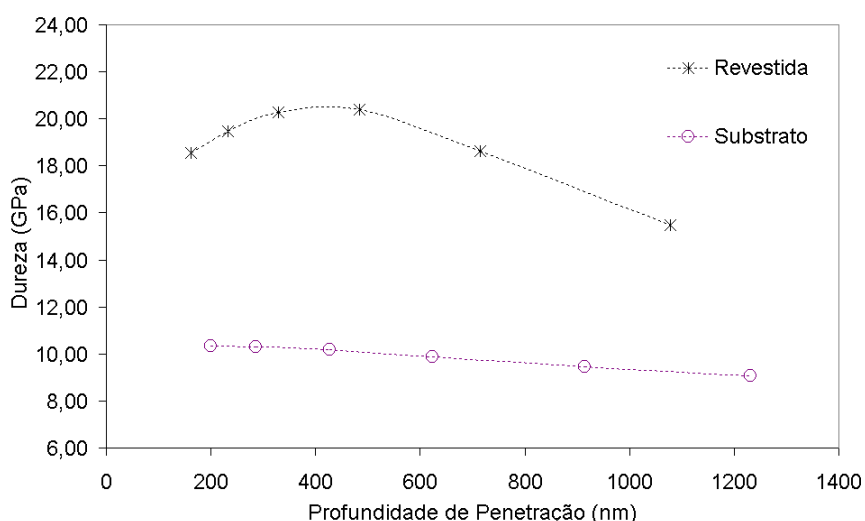


Figura 26 – Curvas típicas de nanodureza em função da profundidade de penetração para o filme de DLC e para o substrato de aço M2, obtidos para amostra não processada.

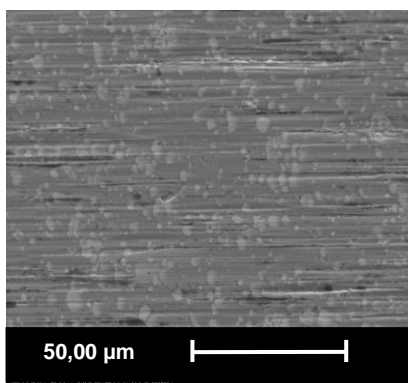


Figura 27 – Micrografia do substrato sem processamento por DERA obtida por MEV.

A Figura 27 apresenta o aspecto típico da superfície de uma amostra de aço M2 da região 4, sem DLC. As manchas brancas constituem-se provavelmente nas fases carbonetos de liga, típicos nestes aços enquanto temperados e revenidos.

## 4.2 CARACTERIZAÇÃO NAS DIFERENTES REGIÕES DE UMA AMOSTRA PROCESSADA E DETERMINAÇÃO DA REGIÃO ÓTIMA DE ANÁLISE

Considerando-se que as regiões 1 e 3 a priori devem apresentar as mesmas características, após processamento por DERA, um estudo prévio foi realizado para definir em qual destas regiões as análises deveriam ser preferencialmente realizadas, objetivando-se assim a determinação de uma região ótima de análise. Para tanto se utilizou a amostra processada por DERA na pressão de 2 Torr, para a mistura contendo 20% de hidrogênio na mistura gasosa.

Na Figura 28 é evidente a diferença na análise visual entre a região 1 e a região 3.

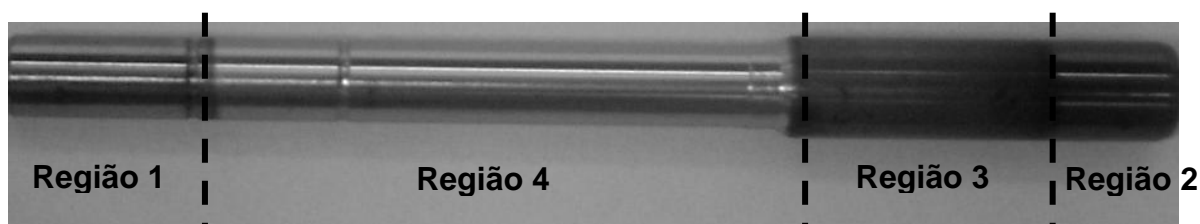


Figura 28 – Localização das regiões na amostra processada com 2 Torr e mistura gasosa contendo 20% de  $H_2$  e 80% de argônio.

### 4.2.1 MEV nas diferentes regiões

A Figura 29 apresenta a caracterização por MEV da superfície processada da amostra nas diferentes regiões.

Na Figura 29a que apresenta a região 1 da amostra, observa-se que a fase de carbonetos característica do substrato já se torna visível. Isto pode ser explicado pelo fato do filme DLC nesta região ter sido praticamente todo degradado/ removido. Já na Figura 29c, este aparecimento é mais sutil, o que caracteriza a existência de uma maior quantidade de filme, isto é, houve uma menor remoção na região 3 de análise.

Os pontos claros indicados pelas setas brancas na Figura 29c indicam que existe a recondensação do material arrancado da região 1 sobre a região 3, ou seja, partículas das regiões superiores tendem a ser redepositadas nas regiões inferiores expostas ao plasma.

Pode-se notar que na região 4, exemplificada pela Figura 29d, existe um ataque preferencial bastante forte em algumas regiões. Estas regiões são as fases de carboneto que sofrem degradação/ remoção pelo mesmo mecanismo sinérgico que ocorre no DLC. A região 4 não é porém uma região de interesse neste trabalho.

A região 2, mostrada na Figura 29b, por não sofrer bombardeamento iônico, mostra-se praticamente inalterada em relação a sua condição original, ou seja, apresentando a textura característica do filme DLC.

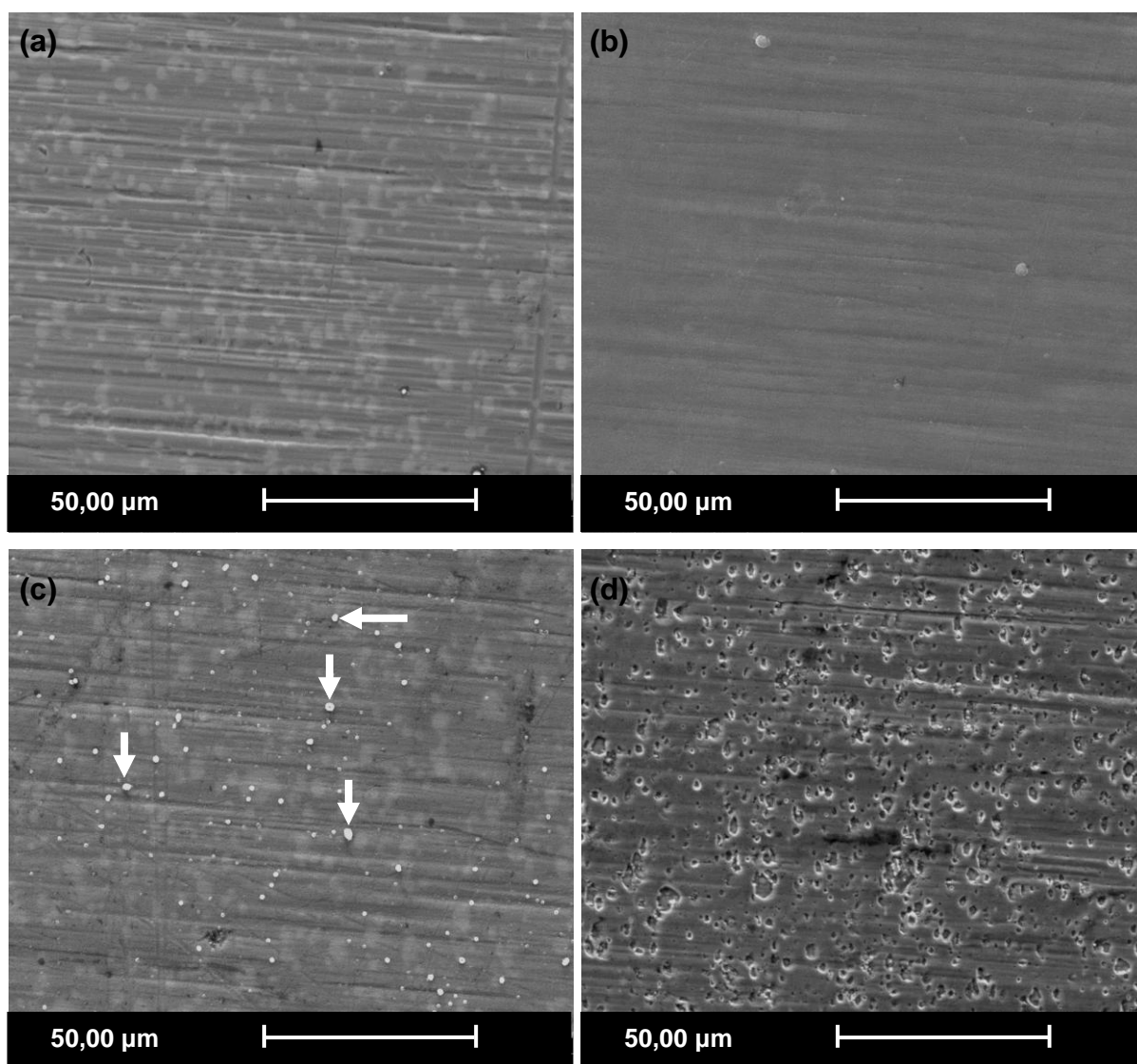


Figura 29 – Aspecto da superfície da amostra processada com 2 Torr e mistura gasosa contendo 20% de  $H_2$  + 80% de argônio em diferentes regiões: (a) região 1 (b) região 2 (c) região 3 e (d) região 4.

#### 4.2.2 Concentração de Carbono na Superfície para as Diferentes Regiões

A análise química da amostra processada a 2 Torr e com 20%  $H_2$  é representada na Figura 30 e comprova o descrito na seção anterior com relação a quantidade de carbono detectada pela microsonda de energia dispersiva de raios X. A quantidade detectada na região 3 é mais de 6 vezes superior a da região 1.

A região 2 por sofrer apenas a degradação térmica, traz pouca alteração no teor de carbono (72%) em relação a sua condição original que é em média 76%. A região 4, previamente não revestida e com 6% de carbono, traz a pequena redução da ordem de 1%.

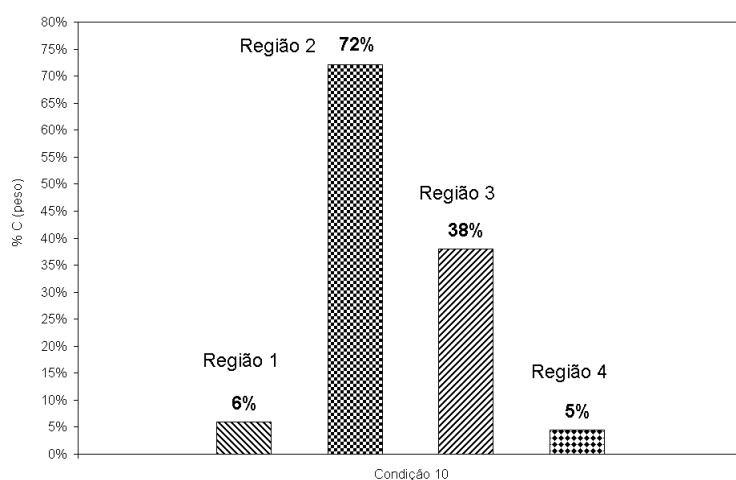


Figura 30 – Concentração de Carbono nas regiões 1 e 3 da amostra processada com 2 Torr e mistura gasosa contendo 20% de  $H_2$  e 80% de argônio.

As partículas indicadas na Figura 29c quando analisadas por EDS mostram-se ricas em Cromo e este fato pode ser explicado através do coeficiente de produção de “sputtering” mostrado na Tabela 1 da seção 2.1.6. Nela pode-se verificar que dentre os materiais presentes no substrato como Tungstênio, Vanádio e Molibdênio, o Cromo é o que tem o maior coeficiente e por isso tem também a maior probabilidade de recondensar, porque tem a maior quantidade de espécies no interior do reator devido a exposição e forte erosão que é mostrada na Figura 29d, a qual representa a região 4 da amostra após o processamento por DERA.

#### 4.2.3 Análise Raman

A partir dos resultados extraídos a partir da deconvolução dos espectros Raman da Figura 31 e constantes na Tabela 9 da amostra processada a 2 Torr e com 20%  $H_2$  nas regiões 1 e 3, pode-se afirmar que na região 1 existe um menor

grau de amorfização da estrutura que na região 3 conforme descrito na seção 2.2.8. Já o posicionamento dos picos condiz com a teoria descrita na mesma seção 2.2.8, que relaciona o aumento do número de onda do pico G e a maior separação entre os picos D e G, indicando uma elevação do grau de grafitização do filme. Esta análise leva a uma qualificação da estrutura das ligações carbônicas existentes e devido a redeposição de outras espécies na região 3, o resultado da degradação/remoção do filme pode ser mascarada pela inserção de outras estruturas. Neste caso poder-se-ia dizer que existe uma redução das ligações carbônicas com base na redução de intensidade mostrada na Figura 31 da região 3 para a região 1 que conforme exemplificado em estudo análogo por (GASSNER, 2006) e (STEPANOVIĆ, 2007) se confirma pela existência e/ou surgimento (no caso de estudo deste trabalho) de ligações carbono-metal.

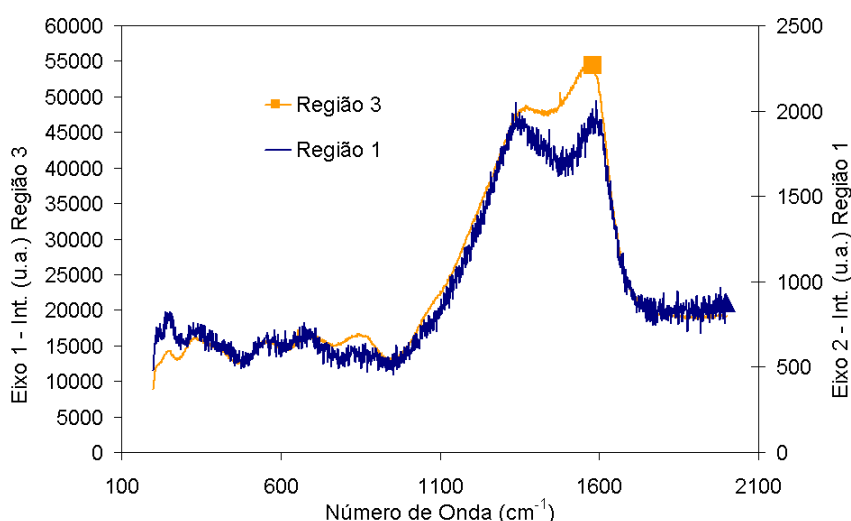


Figura 31 – Espectro Raman das regiões 1 e 3 da amostra processada com 2 Torr e mistura gasosa contendo 20% de  $H_2$  e 80% de argônio.

Tabela 9 – Resultados da deconvolução dos espectros Raman das regiões 1 e 3 da amostra processada com 2 Torr e mistura gasosa contendo 20% de  $H_2$  e 80% de argônio

Regiões	Id/Ig	D ( $cm^{-1}$ )	G ( $cm^{-1}$ )
1	1,17	1368,96	1562,49
3	1,05	1348,28	1575,46

#### 4.2.4 Análise da Nanodureza

Na análise da nanodureza do filme residual nas regiões 1 e 3 da amostra processada a 2 Torr de pressão e com 20%  $H_2$ , mostradas na Figura 32, pode-se verificar que na faixa de profundidade de contato entre 200 – 400 nm existe um comportamento antagônico entre as regiões. Uma explicação para a curva de durezas médias da região 3 ter um comportamento crescente, porém ainda abaixo da dureza do substrato, deve-se a suposta redeposição das partículas arrancadas das regiões 1 e 4. Esta redeposição não possui as mesmas propriedades do filme DLC previamente existente e o não atingimento da dureza do substrato deve-se pela profundidade de penetração não ser o suficiente para perfuração total do filme residual. Outro fator que contribui para dureza menor que a do substrato é o fato da temperatura pelo efeito da degradação térmica, conforme já explicado, transformar as ligações diamantadas (de maior resistência mecânica) em ligações gráficas (de menor resistência mecânica).

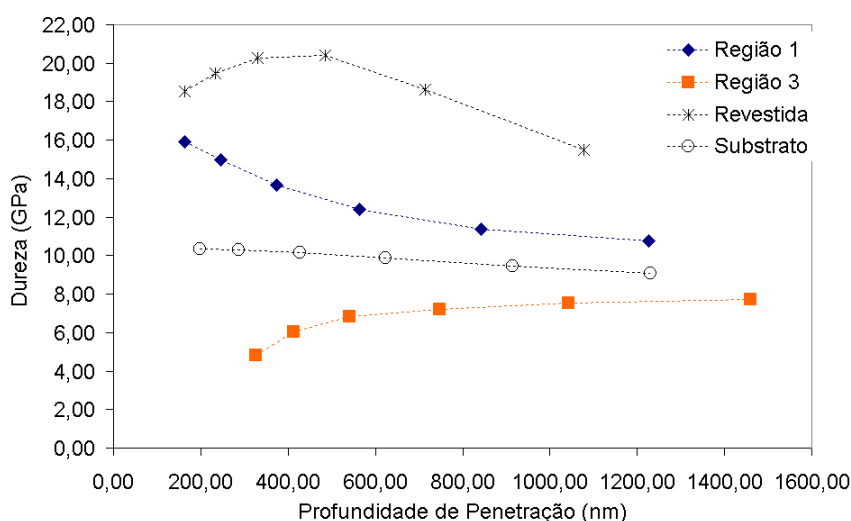


Figura 32 – Durezas em função da profundidade de penetração para a amostra processada a 2 Torr e Torr e mistura gasosa contendo 20% de  $H_2$  + 80% de argônio, nas regiões 1 e 3 obtidas por nanoindentação.

Já a curva da região 1 demonstra que, mesmo com a degradação do filme e queda relativa da dureza, o comportamento é decrescente, isto é, assim como no filme original, a dureza decresce com o aumento da profundidade de penetração, devido a influência cada vez maior da dureza da camada intermediária e do substrato sob o filme. Importante destacar que há uma sensível redução na dureza superficial da região 1 em relação a dureza do filme DLC original, indicando



fortemente a eficiência da técnica de bombardeamento iônico na degradação/remoção do filme DLC. Detalhes adicionais serão discutidos à frente.

#### **4.2.5 Justificativa das análises seguintes**

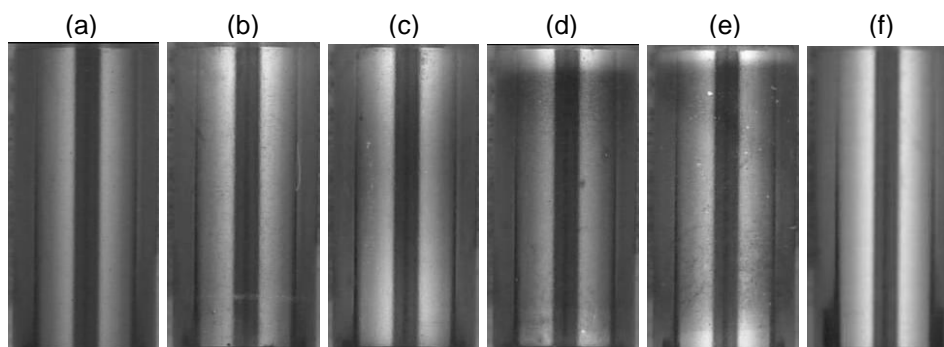
Devido aos resultados obtidos neste estudo prévio, optou-se por priorizar a realização das análises seguintes em apenas duas regiões: regiões 1 e 2. A primeira mostrando a influência do bombardeamento iônico no processo de redução/degradação/remoção do filme DLC e a segunda (região 2) comparando com a degradação puramente por efeito térmico em atmosfera redutora.

### 4.3 ESTUDO DA INFLUÊNCIA DA MISTURA GASOSA E DA PRESSÃO NA DEGRADAÇÃO/ REMOÇÃO DO FILME NA REGIÃO 1 e 2

#### 4.3.1 Processamento das Amostras na Pressão de 4 Torr

##### 4.3.1.1 Análise Visual

A Figura 33 apresenta o aspecto visual das superfícies das amostras processadas a uma pressão de 4 Torr com misturas gasosas de 100% H<sub>2</sub> (b), 80% H<sub>2</sub> (c), 20% H<sub>2</sub>(d) e 0% H<sub>2</sub> (e). A amostra com revestimento não processada está representada na Figura 33(a) e a sem revestimento e não processada na Figura 33(f).



*Figura 33 – Aspecto visual da superfície das amostras processadas a 4 Torr de pressão e diferentes misturas gasosas (a) filme original não processado (b) 100% de H<sub>2</sub> e 0% de Ar (c) 80% de H<sub>2</sub> e 20% de Ar (d) 20% de H<sub>2</sub> e 80% de Ar e (e) 0% de H<sub>2</sub> e 100% de Ar (f) sem revestimento e não processada.*

Na Figura 33(b) é exibida a amostra processada a 4 Torr de pressão e contendo 100% de hidrogênio na mistura gasosa (condição 1), onde verifica-se uma redução no contraste, a qual deve-se a remoção parcial do filme. Para fins de comparação toma-se a Figura 33(c), que exhibe a imagem da amostra processada com uma mistura gasosa contendo 80% de hidrogênio, e observa-se nessa que o contraste está ainda mais próximo do apresentado na Figura 33(f), a qual exhibe o substrato não processado pela DERA.

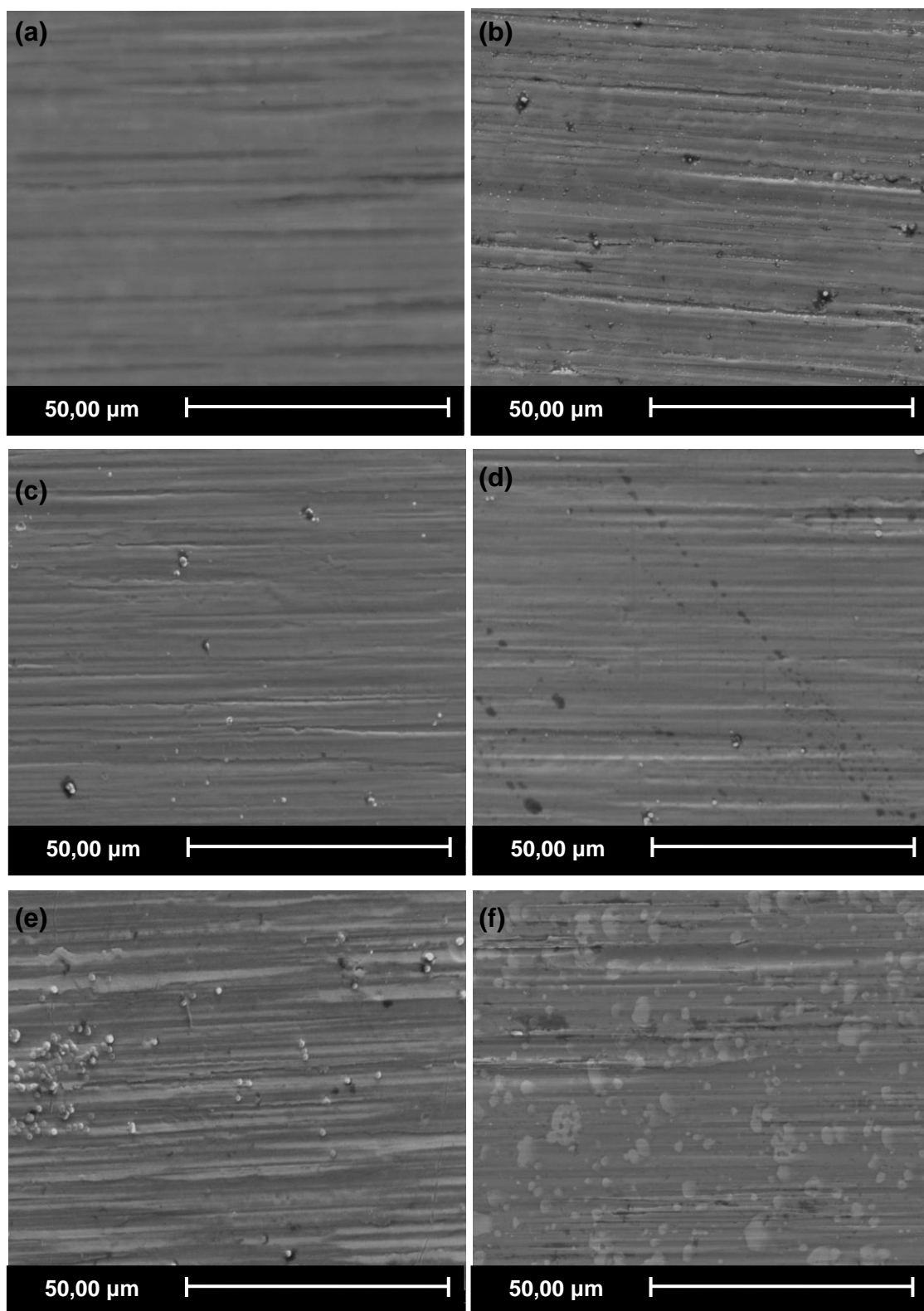
Observa-se nas amostras representadas pela Figura 33(d) e (e), que o contraste, se comparado aos da Figura 33(b) e (c), mostram-se menos

representativos e bastante heterogêneos, devido as manchas que se espalham por toda a superfície observada.

Se analisadas em microscópio eletrônico de varredura (MEV) as amostras apresentadas na Figura 34(b), (c), (d) e (e) podem-se observar marcas da erosão causada pelo bombardeamento iônico no filme. Os sulcos criados se formam preferencialmente nos sulcos provenientes do processo de retífica anterior ao revestimento. Este comportamento pode estar relacionado ao fato de que os picos de rugosidade da amostra atuariam como micro-concentradores de corrente, os quais por sua vez poderiam alterar o campo eletro-magnético de forma localizada e acarretar uma heterogeneidade no bombardeamento da superfície por DERA. A profundidade aparente dos sulcos diminui a medida que o contraste da amostra se torna menos intenso, isto é, a degradação/ remoção do filme é maior. Nas amostras da Figura 34(b) e (e) vê-se que os sulcos presentes são bastante profundos, enquanto que nas amostras da Figura 34(c) e (d) apresentam-se mais suaves e menos numerosos.

A Figura 34(e) apresenta indícios de uma recondensação de material, a qual é visualizada através de uma concentração de pontos claros na porção esquerda da figura.

Nenhuma das amostras processadas a 4 Torr apresentou indícios do aparecimento da microestrutura do substrato, enfatizada pela presença de carbonetos, a qual poderia ser comparada com a apresentada na Figura 34(f), conforme já discutido



*Figura 34 – Aspecto da superfície para amostras processadas na pressão de 4 Torr e diferentes misturas gasosas: a) filme original não processado, (b) 100% de  $H_2$  (condição 1), (c) 80% de  $H_2$  (condição 2), (d) 20% de  $H_2$  (condição 3), (e) 0% de  $H_2$  (condição 4) (f) sem revestimento não processada.*

#### 4.3.1.2 Concentração de Carbono

A Figura 35 apresenta graficamente a variação da concentração de carbono detectada pela microsonda de energia dispersiva de raios X (EDS) nas regiões 1 e 2 das amostras processadas com mistura contendo 100%, 80%, 20% e 0% de hidrogênio na mistura gasosa com argônio.

De modo genérico, todas as amostras processada pela DERA na região 1, apresentam grande redução na quantidade de carbono em comparação com a amostra na condição inicial revestida e não processada. Atribui-se como valor médio para esta região  $11 \pm 2\%$  C em peso.

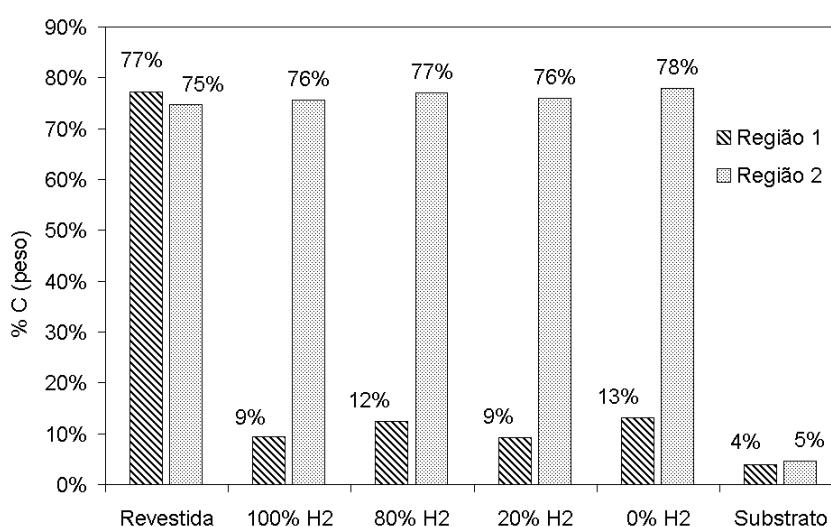


Figura 35 – Variação da Concentração de Carbono na região 1 (ponta) e 2 para as amostras processadas a 4 Torr de pressão e com mistura gasosa contendo: 100% de H<sub>2</sub> e 0% de Ar, 80% de H<sub>2</sub> e 20% de Ar, 20% de H<sub>2</sub> e 80% de Ar, 0% de H<sub>2</sub> e 100% de Ar.

Para as mesmas amostras, ao se analisar a concentração de carbono após o processamento apenas por efeito térmico, isto é, na região 2 das amostras, a qual não sofre bombardeamento iônico durante o processamento, pode-se dizer que a quantidade de carbono praticamente não muda em relação a amostra revestida sem processamento. Isto está relacionado ao fato de que a máscara que protege a região 2 não permite um fluxo adequado dos gases, isto é, não ocorre uma troca eficiente de espécies gasosas entre atmosfera e compostos voláteis formados na superfície. Porém, de acordo com a bibliografia estudada, trata-se de um processo lento de degradação térmica, por ser caracteristicamente difusivo.

#### 4.3.1.3 Análise por Espectrometria Raman

Na Figura 36 é observada uma considerável diferença nos resultados dos espectros Raman quando se analisa os espectros das amostras processadas nas misturas de 100%, 80%, 20% e 0% de hidrogênio com argônio.

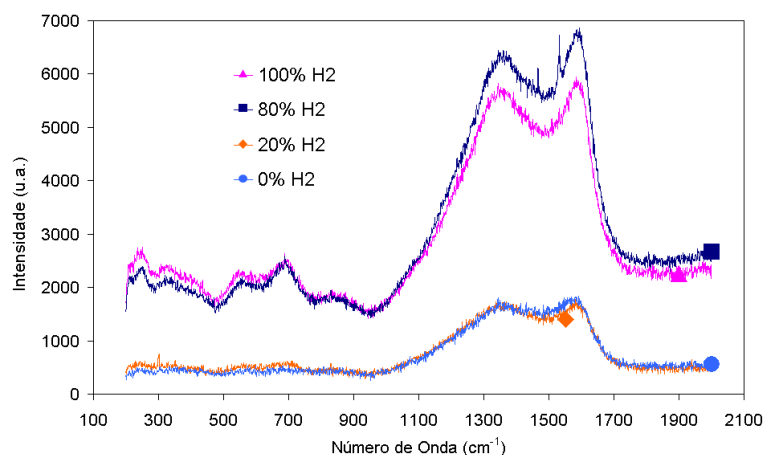


Figura 36 – Espectro Raman na região 1 (ponta) para as amostras processadas a 4 Torr de pressão e com mistura gasosa contendo: 100% de  $\text{H}_2$  e 0% de Ar, 80% de  $\text{H}_2$  e 20% de Ar, 20% de  $\text{H}_2$  e 80% de Ar, 0% de  $\text{H}_2$  e 100% de Ar.

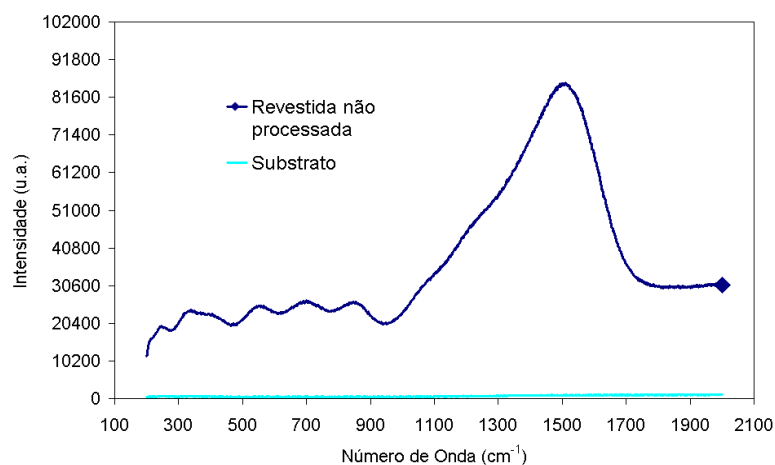
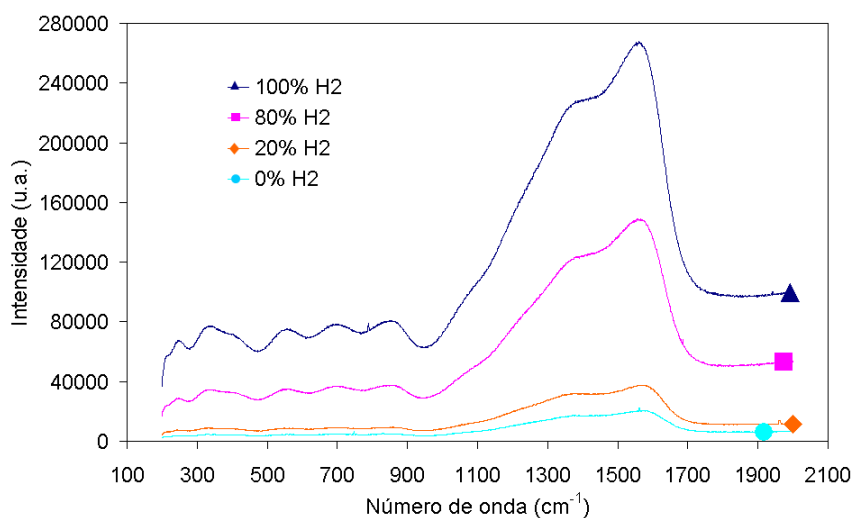


Figura 37 – Espectro Raman para as amostras não bombardeadas por DERA nas condições: revestida região 1 e 2 e sem revestimento (apenas substrato de aço ABNT M2).

A razão de tal diferença pode ser atribuída ao que, segundo (HOPF, 2003) e (HOPF, 2005), tratar-se-ia de um fenômeno de passivação das ligações de carbono abertas devido à erosão causada pelo Ar e por átomos de hidrogênio o que poderia aumentar a hidrogenação do filme residual e confirmar o que (SANTOS, 2005) afirmou, descrevendo graficamente intensidades maiores para filmes DLC mais hidrogenados e menores para os menos hidrogenados. Porém, não se pode precisar

segundo (HOPF, 2003), qual a proporção destas ligações que fica aprisionada e qual é desorvida. Observa-se também, que a intensidade do espectro obtida para a mistura contendo 100% de hidrogênio é menor do que para 80%. Uma razão para este comportamento pode ser explicada pela interação entre os íons de hidrogênio e argônio, chamada de efeito sinérgico, conforme descrito por (HOPF, 2003), (HOPF, 2005) e (STEPANOVIĆ, 2007). Este efeito poderia na mistura contendo 80% de hidrogênio e 20% de argônio aumentar a absorção de hidrogênio devido a forte erosão e desestruturação causadas pelo impacto com íons e outras espécies do gás argônio.

Na Figura 38 é representado o espectro Raman obtido na região 2 das amostras. Existe um claro decréscimo na intensidade dos espectros, o qual segundo (HOPF, 2003), está diretamente ligado a concentração de hidrogênio na atmosfera de processo do reator. Motivo pelo qual, quanto menor a concentração de hidrogênio na mistura, menor é a intensidade do espectro na região 2.



*Figura 38 – Espectro Raman na região 2 para as amostras processadas a 4 Torr de pressão e com mistura gasosa contendo: 100% de H<sub>2</sub> e 0% de Ar, 80% de H<sub>2</sub> e 20% de Ar, 20% de H<sub>2</sub> e 80% de Ar, 0% de H<sub>2</sub> e 100% de Ar.*

Na Tabela 10 são apresentados os valores das relações  $I_D/I_G$  para as regiões 1 e 2, analisadas individualmente para este grupo de amostras processadas sob pressão de 4 Torr. Observa-se que a amostra processada com 20% de H<sub>2</sub> possui o maior valor para a relação, indicando que houve maior grafitação perante as demais. O que está de acordo com a concentração de carbono verificada na Figura 35. Como se trata de uma análise da estrutura do filme residual, não é prudente

confrontar os valores obtidos pela espectrometria Raman com os resultados da análise visual e química (determinação da concentração de carbono).

A análise do número de onda (posição) dos picos D e G mostrada na Tabela 10, evidencia a maior grafitização da região 1 (bombardeada ionicamente) sobre a região 2, que sofreu apenas o efeito térmico durante o processamento por DERA. Isto porque os valores para os picos G, a movimentação para números maiores (característica de ligações mais gráficas), representada pelas diferenças 1 e 2 na tabela é superior em 20% na região 1 sobre a região 2. Já quando se avaliam os picos D nota-se que na região 1 ele encontra-se mais separado dos picos G, do que na região 2 e conforme descrito na revisão bibliográfica e representada esquematicamente na Figura 13, esta separação maior dos picos D em relação aos G denota uma redução na amorfização e portanto, um caráter mais gráfico.

*Tabela 10 – Resumo da deconvolução dos espectros Raman das regiões 1 e 2 das amostras processadas a 4 Torr de pressão e com mistura gasosa contendo: 100% de H<sub>2</sub> e 0% de Ar, 80% de H<sub>2</sub> e 20% de Ar, 20% de H<sub>2</sub> e 80% de Ar, 0% de H<sub>2</sub> e 100% de Ar.*

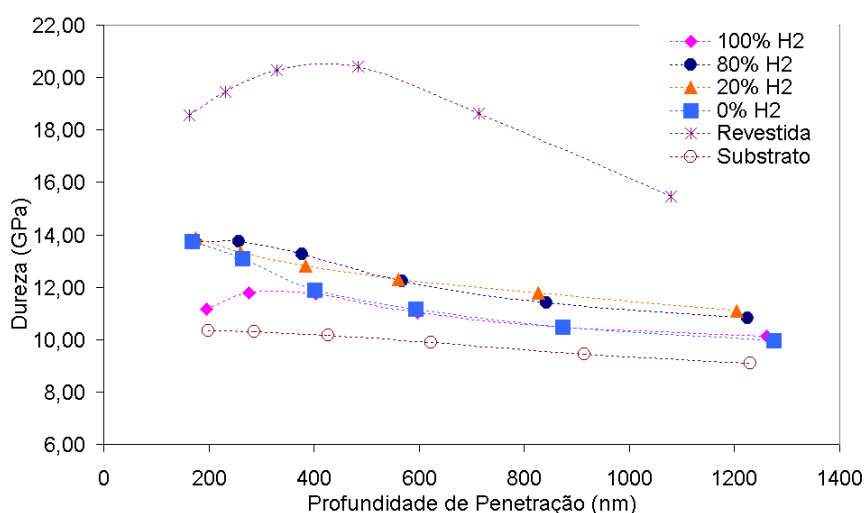
p = 4 Torr	Id/Ig		Numero de Onda (cm <sup>-1</sup> )							
			Região 1		Diferença 1		Região 2		Diferença 2	
Condição	Região 1	Região 2	D	G	D	G	D	G	D	G
Revestida	0,35	0,39	1302,32	1509,24	0,00	0,00	1305,30	1510,06	0,00	0,00
100% H <sub>2</sub>	1,18	0,98	1354,68	1577,09	52,36	67,85	1368,37	1561,87	63,07	51,80
80% H <sub>2</sub>	1,12	0,92	1356,75	1577,60	54,43	68,36	1373,68	1563,81	68,38	53,75
20% H <sub>2</sub>	1,28	1,00	1354,10	1578,80	51,78	69,56	1369,38	1567,61	64,08	57,55
0% H <sub>2</sub>	1,18	0,97	1360,18	1572,50	57,86	63,26	1373,90	1568,91	68,60	58,85
Substrato	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

A grafitização na região 1, exposta ao bombardeamento iônico, pode ser dita então superior a da região 2, não exposta.

#### 4.3.1.4 Análise da Nanodureza

No gráfico da Figura 39 estão apresentados os valores médios de nanodureza para o filme DLC original (Revestida) da característica de nanodureza. Tem-se que as durezas médias para as quatro amostras processadas a 4 Torr têm comportamentos bastante próximos. É claro todavia, que as durezas para as amostras processadas com 100% (10,85±1,20 GPa) e 0% de hidrogênio (10,87±1,46 GPa) possuem, a partir da profundidade de 400 nm valores praticamente idênticos aos do substrato (10,57± 2,49 GPa). A menor dureza média para 100% sobre 0% de hidrogênio na faixa de 200 a 400 nm está relacionada a uma maior grafitização nas primeiras camadas, conforme descrito na análise dos espectros Raman.





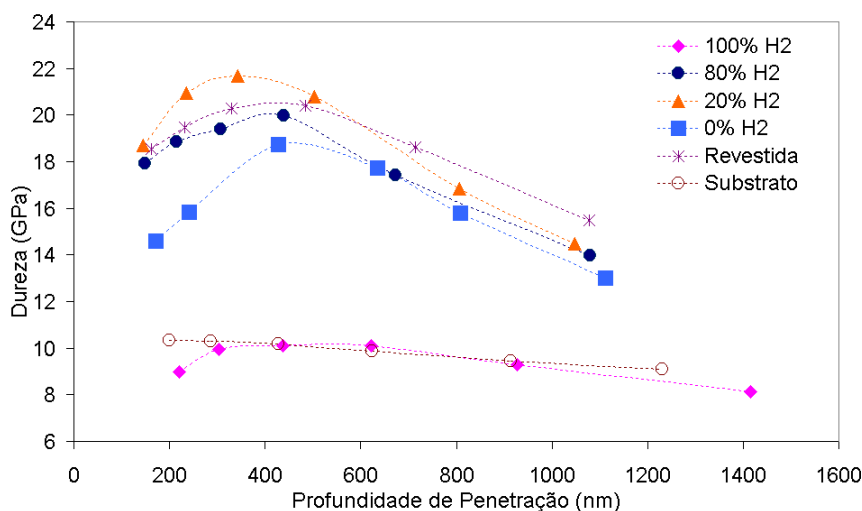
*Figura 39 - Variação da Dureza Média na região 1 (ponta) para as amostras processadas a 4 Torr de pressão e com mistura gasosa contendo: 100% de H2 e 0% de Ar, 80% de H2 e 20% de Ar, 20% de H2 e 80% de Ar, 0% de H2 e 100% de Ar.*

Para as amostras processadas com 80% (dureza média de  $10,93 \pm 1,72$  GPa) e 20% de hidrogênio (dureza média de  $11,99 \pm 1,21$  GPa) existe uma proximidade grande tanto para faixa de 200 a 400 nm como também para a de 400 nm em diante, isto é, o comportamento da dureza média é mais homogêneo.

O comportamento das durezas médias verificadas na região 1 não apresenta para o conjunto de amostras processadas a 4 Torr de pressão uma correlação direta com os resultados obtidos na análise por espectrometria Raman. Os espectros deconvoluídos apontam para uma maior grafitização do filme na amostra processada sob mistura gasosa contendo 20% de hidrogênio, enquanto para a característica dureza, as amostras processadas com 100% e 0%, apresentam menores durezas médias.

Na Figura 40, que representa graficamente as durezas médias medidas na região 2 das amostras (região bombardeada ionicamente por DERA). A degradação, mesmo que por efeito térmico, praticamente inexistente nessa região. As durezas médias obtidas para profundidades de penetração acima de 200 nm, para as amostras processadas com 80% (dureza média de  $17,93 \pm 2,16$  GPa), 20% (dureza média de  $18,94 \pm 1,48$  GPa) e 0% de hidrogênio (dureza média de  $16,22 \pm 1,89$  GPa) situam-se muito próximas das obtidas para o filme na condição original (não processado por DERA) de  $18,85 \pm 2,62$  GPa. Já para a amostra contendo 100% de hidrogênio (dureza média de  $9,43 \pm 0,46$  GPa) na mistura gasosa, verifica-se uma dureza muito próxima da obtida para o substrato (aço M2 temperado e revenido),

que é de  $9,87 \pm 2,78$  GPa, porém, por se encontrar dentro da variação média, pode se considerar como igual.



*Figura 40 - Variação da Dureza Média na região 2 para as amostras processadas a 4 Torr de pressão e com mistura gasosa contendo: 100% de H<sub>2</sub> e 0% de Ar, 80% de H<sub>2</sub> e 20% de Ar, 20% de H<sub>2</sub> e 80% de Ar, 0% de H<sub>2</sub> e 100% de Ar.*

Antes de se atingir a profundidade de penetração de 400 nm, o comportamento das curvas de nanodureza reflete a formação de uma provável nanocamada, deteriorada pelo efeito térmico no interior do reator de plasma, acarretando uma queda de dureza nesta fração de camada. A ordem de decréscimo é porém, diferentemente da apresentada para os espectros Raman, aleatória, isto é, não se pode correlacionar diretamente o decréscimo da quantidade de hidrogênio na mistura gasosa com as nanodurezas obtidas.

#### 4.3.1.5 Definições para os processamentos a 3 e 2 Torr

A partir dos resultados apresentados até aqui, decidiu-se trabalhar com as misturas gasosas contendo 80%, 50% e 20% de hidrogênio sob as pressões de 3 e 2 Torr.

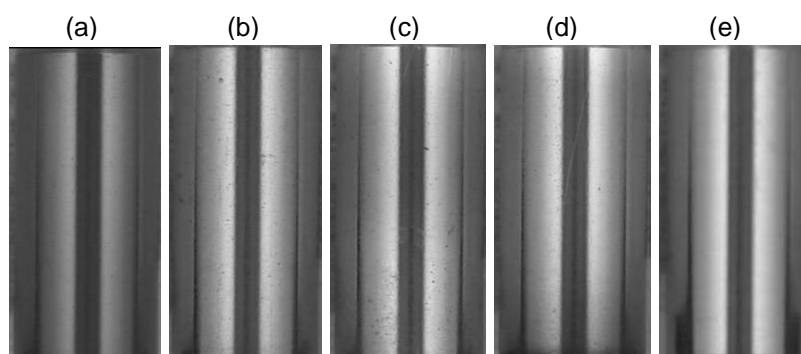
### 4.3.2 Processamento das Amostras na Pressão de 3 Torr

#### 4.3.2.1 Análise Visual

A Figura 41 reúne em (b), (c) e (d) as amostras processadas a 3 Torr com diferentes misturas gasosas, conforme já citado, sendo comparadas com as

condições iniciais das amostras sem processamento, isto é, em (a) o filme na condição original (amostra como revestida) e em (e) substrato de aço AISI M2.

Na Figura 41(b) está representada a amostra processada com 80% de hidrogênio, onde se observa um contraste visualmente igual ao apresentado nas demais amostras Figura 41(c) e (d). Não é possível, portanto, identificar diferenças substanciais entre as diferentes misturas gasosas, que não o fato das três amostras possuírem um aspecto, referindo-se ao contraste, mais próximo o apresentado pela Figura 41(e), que representa o substrato na condição original (aço AISI M2).



*Figura 41 – Aspecto visual da superfície da região 1 das amostras processadas a 3 Torr e diferentes misturas gasosas: (a) filme original não processado (b) 80% $H_2$  e 20% de Ar (c) 50% $H_2$  e 50% de Ar d) 20% $H_2$  e 80% de Ar e (e) sem revestimento e não processada.*

Verifica-se que para este grupo de amostras, o resultado visual do contraste tende mais para o do substrato do que o apresentado pelas amostras processadas com 4 Torr e diferentes misturas gasosas.

A Figura 42 traz as imagens da Figura 41 ampliadas por MEV em 3000x, para uma análise detalhada dos resultados do bombardeamento por DERA nas condições já especificadas.

A Figura 42(e) representa o substrato sem processamento e remetendo a análise preliminar do substrato, referenciada no item 4.1, onde se identificam manchas características da fase de carbonetos, conforme já explicado. Estas mesmas manchas, ao contrário dos resultados apresentados para o conjunto de amostras processados a 4 Torr de pressão, são exibidas em todas as amostras processadas a 3 Torr de pressão. A amostra da Figura 42(c) aparece com menor contraste perante as outras 2 representadas na Figura 42(b) e (d), permitindo em análise prévia do conjunto, dizer que o filme residual neste caso é menor que nos demais.

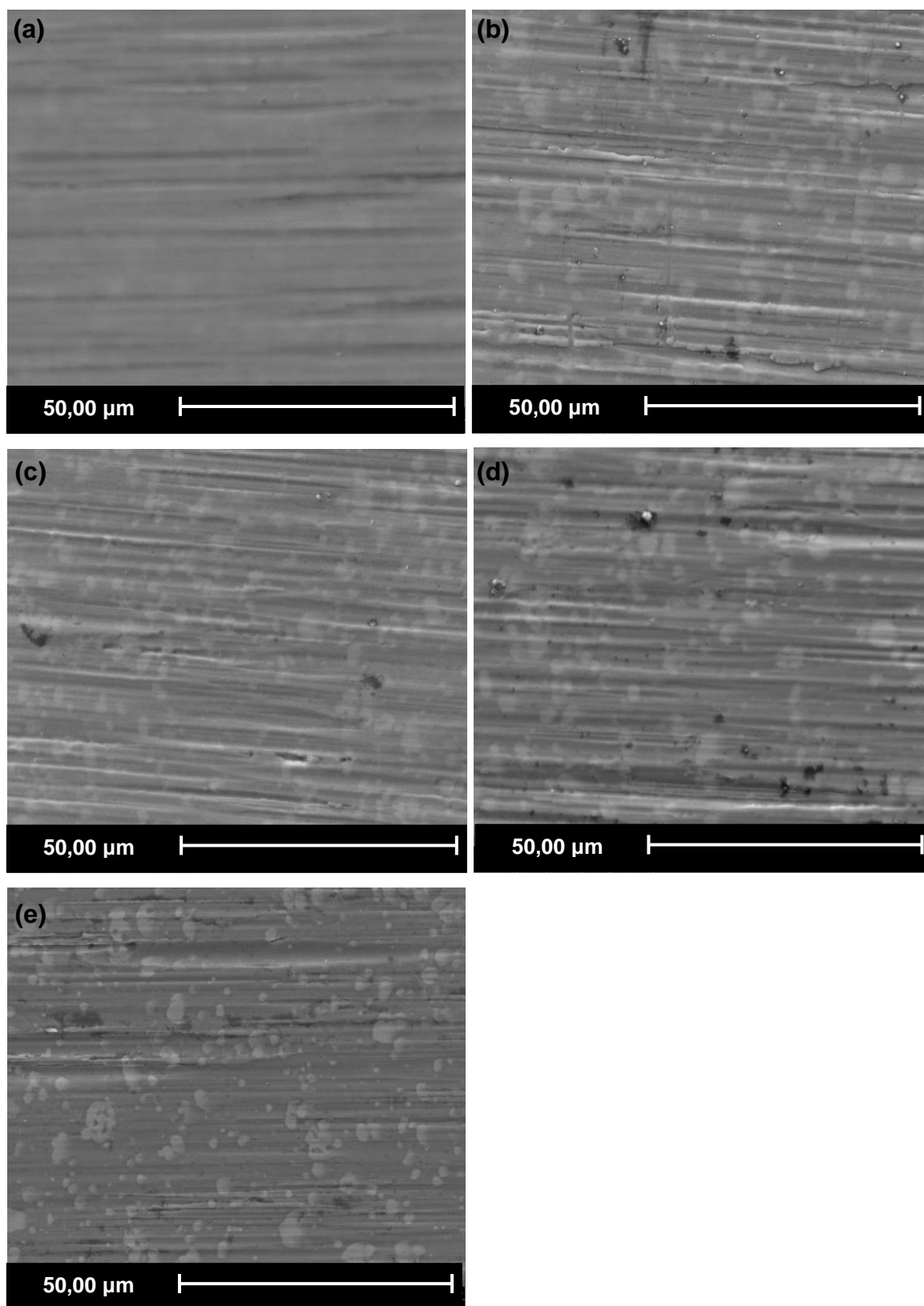
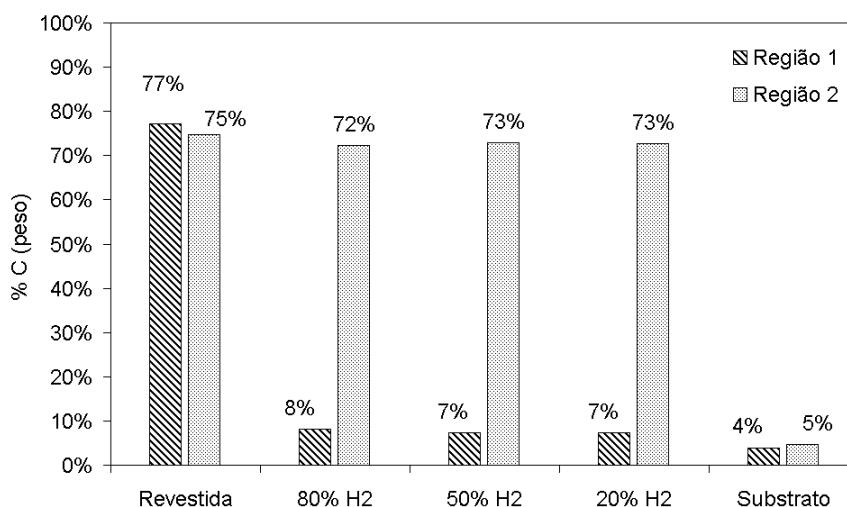


Figura 42 – Aspecto visual da superfície da região 1 das amostras processadas a 3 Torr e diferentes misturas gasosas: (a) filme original não processado (b) 80% $H_2$  e 20% de Ar (c) 50% $H_2$  e 50% de Ar d) 20% $H_2$  e 80% de Ar e (e) sem revestimento e não processada.

#### 4.3.2.2 Análise Química

A Figura 43 apresenta para amostra processada com uma mistura contendo 80% de hidrogênio e 20% de argônio, uma quantidade de carbono de 8%. Enquanto que para a mesma região, as amostras que sofreram bombardeamento por DERA com misturas gasosas contendo 50% e 20% de hidrogênio exibem o mesmo valor, igual a 7% em peso. A diferença pode ser considerada dentro da dispersão média dos resultados, visto que, a diferença de 2% na concentração do carbono entre a região 1 e 2 no filme original, ou seja, sem bombardeio iônico, supera o valor de 1% entre as três amostras processadas.

Os valores apresentados na Figura 43, referentes a região 1, reforçam os resultados visuais encontrados no conjunto de amostras exibidas e discutidas no item 4.3.2.1. A proximidade no aspecto visual da superfície da região 1, macroscópica Figura 41 e microscópica Figura 42, confirmam os resultados obtidos para as concentrações de carbono.



*Figura 43 – Variação da Concentração de Carbono na região 1 (ponta) para as amostras processadas a 3 Torr de pressão e contendo 80% de H2 (condição 5), 50% de H2 (condição 6), 20% de H2 (condição 7).*

O comportamento dos valores de concentração determinados para a região 2 das amostras manteve-se, assim como no conjunto anterior de amostras (processadas a 4Torr), isto é, dentro da variação normal obtida na caracterização do filme na condição, como depositado e sem ter sofrido bombardeamento iônico, cujo valor médio é de  $76 \pm 2\%$ .

#### 4.3.2.3 Análise por Espectrometria Raman

Para a pressão de trabalho de 3 Torr observa-se um comportamento similar na forma dos picos D e G, apesar das diferenças de intensidade entre os espectros apresentados na Figura 44. Estas diferenças mudam também as posições dos picos G na região 1, a relação de intensidades ( $I_D/I_G$ ) e a separação entre os picos D e G. Estas diferenças podem ser melhor analisadas na Tabela 11 mais a frente.

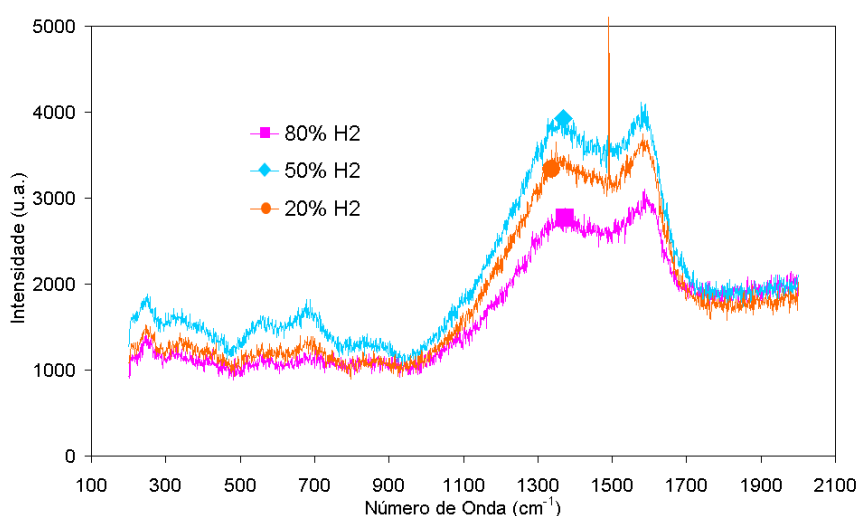
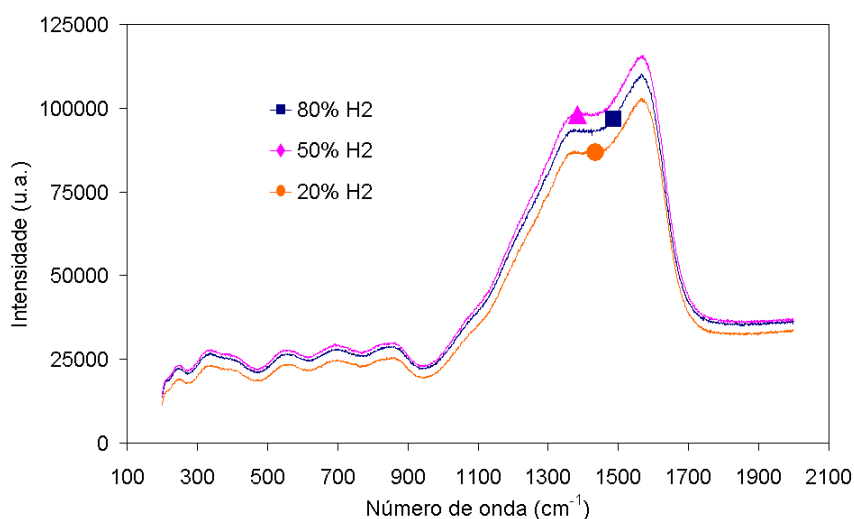


Figura 44 – Espectro Raman na região 1 (ponta) para as amostras processadas a 3 Torr de pressão e com mistura gasosa contendo: 80% de H<sub>2</sub> e 20% de Ar, 50% de H<sub>2</sub> e 50% de Ar, 20% de H<sub>2</sub> e 80% de Ar.

A diferença de intensidade, pode estar relacionada a maior hidrogenação acontecendo para o espectro de maior intensidade e menor hidrogenação para o de menor intensidade conforme descrito por (SANTOS, 2005).

A Tabela 11 compara a região 2 e a região 1 através dos valores obtidos pela deconvolução dos gráficos apresentados na Figura 44 e Figura 45. Observa-se que a separação e a posição dos picos, são maiores na região 1. Avaliando-se somente a relação  $I_D/I_G$ , não se tem uma idéia clara da característica estrutural mais gráfica do filme, já que na amostra processada com 80% de hidrogênio observa-se uma maior distância entre os picos D e G ( $239,19\text{ cm}^{-1}$ ), o que levaria a considerar como sendo o maior grau de amorfização. Porém, a relação entre picos tem valor muito próximo ao resultado típico encontrado para o filme na condição original, como depositado.

A Figura 45 são mostrados espectros tomados na região 2 das amostras. Em todos os espectros é possível ver o aparecimento mais pronunciado do pico G, o que mostra que do ponto de vista de estruturas presentes, ocorreram transformações gráficas, isto é, uma maior degradação do filme. Na Tabela 11 tem-se que os valores para as relações  $I_D/I_G$  podem ser considerado constantes para as três amostras, quando considerada apenas a região 2. Verifica-se também, que o distanciamento entre picos, apesar de mais pronunciado é praticamente constante. Comprovando o que o gráfico da Figura 45 exhibe através dos espectros.



*Figura 45 - Espectro Raman na região 2 (base) para as amostras processadas a 3 Torr de pressão e com mistura gasosa contendo: 80% de H<sub>2</sub> e 20% de Ar, 50% de H<sub>2</sub> e 50% de Ar, 20% de H<sub>2</sub> e 80% de Ar.*

Na amostra processada com 80% de hidrogênio houve grande movimentação do número de onda para o pico G (Diferença 1 igual a  $68,41\text{ cm}^{-1}$ ) conforme Tabela 11. A relação  $I_D/I_G$  tem um aumento é de um aumento de 306% para a amostra processada com 50% sobre o valor para o filme DLC sem bombardeamento, enquanto para as outras duas condições (80% e 20% H<sub>2</sub>) é de 159% e 259%.

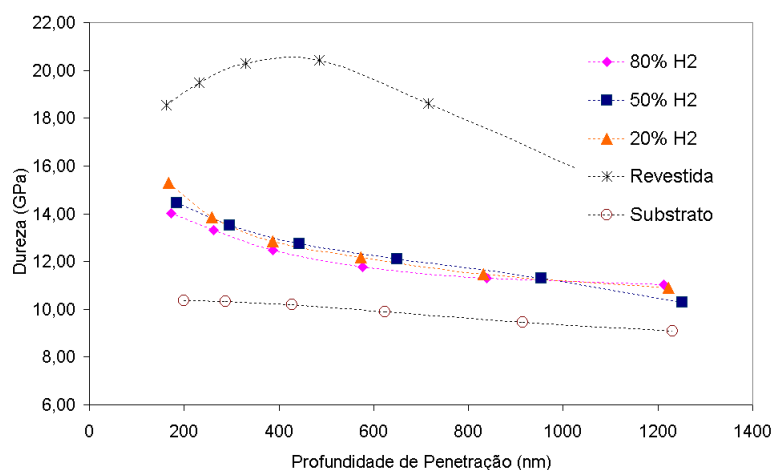
Para ambas as regiões ocorreram translados nos números de onda para valores maiores. Isso representa que houveram transformações gráficas de maior e menor intensidade, respectivamente nas regiões 1 e 2 de análise.

*Tabela 11 - Resumo da deconvolução dos espectros Raman das regiões 1 e 2 das amostras processadas a 3 Torr de pressão e com mistura gasosa contendo: 80% de H<sub>2</sub> e 20% de Ar, 50% de H<sub>2</sub> e 50% de Ar, 20% de H<sub>2</sub> e 80% de Ar.*

p = 3 Torr	Id/Ig		Numero de Onda (cm <sup>-1</sup> )							
			Região 1		Diferença 1		Região 2		Diferença 2	
	Região 1	Região 2	D	G	D	G	D	G	D	G
Revestida	0,35	0,39	1302,32	1509,24	0,00	0,00	1305,30	1510,06	0,00	0,00
80% H <sub>2</sub>	0,56	1,01	1338,46	1577,65	36,14	68,41	1368,58	1565,68	63,27	55,62
50% H <sub>2</sub>	1,09	1,01	1346,13	1567,79	43,81	58,55	1370,14	1566,27	64,84	56,21
20% H <sub>2</sub>	0,92	1,00	1335,86	1561,12	33,54	51,88	1370,34	1567,61	65,03	57,55
Substrato	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

#### 4.3.2.4 Análise da Nanodureza

A característica de nanodureza para as amostras processadas a 3 Torr têm comportamentos bastante próximos conforme se pode observar na Figura 46. A média de durezas para todas as é muito próxima da obtida para o substrato (sem revestimento), com média de  $(11,11 \pm 2,72 \text{ GPa})$ . Com 80% de hidrogênio a dureza média foi de  $12,00 \pm 1,88 \text{ GPa}$ , com 50% de  $11,98 \pm 0,89 \text{ GPa}$  e com 20% de  $12,25 \pm 2,13 \text{ GPa}$ .

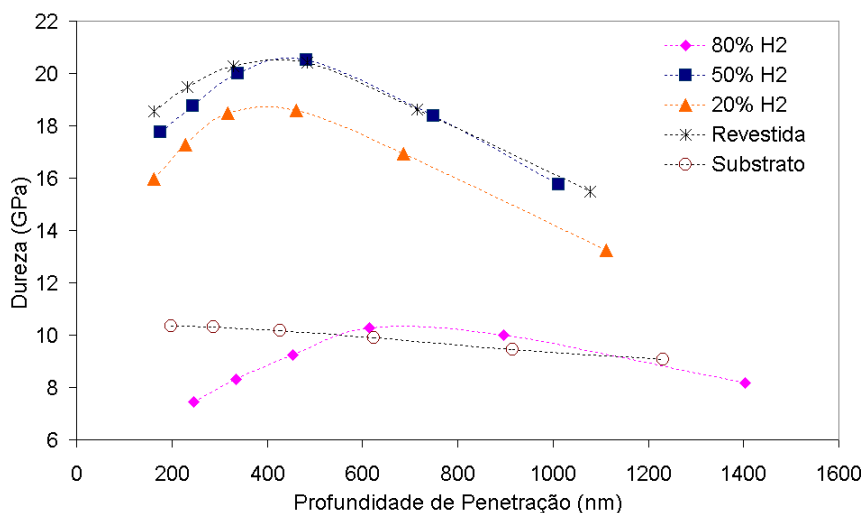


*Figura 46 - Variação da Dureza Média na região 1 (ponta) para as amostras processadas a 3 Torr de pressão e com mistura gasosa contendo: 80% de H<sub>2</sub> e 20% de Ar, 50% de H<sub>2</sub> e 50% de Ar, 20% de H<sub>2</sub> e 80% de Ar.*

Na Figura 47 está representada a nano-dureza medida na região 2 das amostras (região não bombardeada ionicamente) e mostra que a degradação (grafitização) é muito pequena, como já comprovado através dos espectros Raman, porém, presente até profundidades de penetração de 400 nm, onde a dureza é



acentuadamente menor que a profundidades maiores. Ocorre ainda na amostra processada com 80% de hidrogênio uma dureza menor que a do substrato até uma profundidade de aproximadamente 600 nm. Este fenômeno já fora verificado na amostra contendo 100% de hidrogênio e processada a 4 Torr.



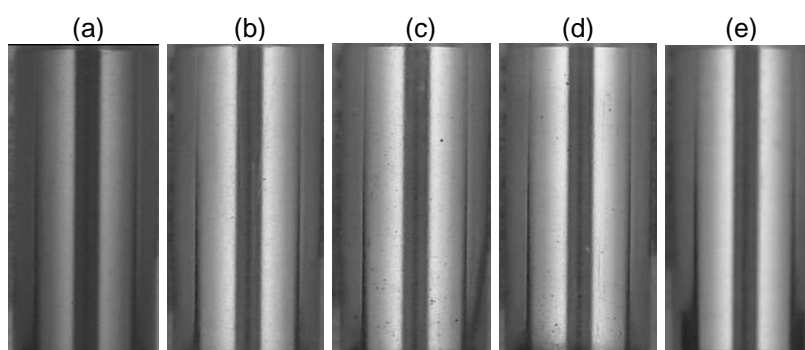
*Figura 47 - Variação da Dureza Média na região 2 para as amostras processadas a 3 Torr de pressão e com mistura gasosa contendo: 80% de H2 e 20% de Ar, 50% de H2 e 50% de Ar, 20% de H2 e 80% de Ar.*

Na Figura 47, verifica-se que as durezas médias para as misturas gasosas contendo 50% e 20% de hidrogênio, não existem mudanças significativas em relação ao filme original ( $18,85 \pm 2,62$ ) GPa.

### 4.3.3 Processamento das Amostras na Pressão de 2 Torr

#### 4.3.3.1 Análise Visual

A Figura 48(b), (c) e (d) exibem o grupo de amostras processado sob pressão de 2 Torr com misturas gasosas contendo 80%, 50% e 20% de hidrogênio com argônio respectivamente. O contraste para este grupo de amostras é praticamente o mesmo, visto que, todos estão muito próximos do exibido para o substrato na condição original (sem revestimento) representado na Figura 48(e).



*Figura 48 - Aspecto visual da superfície da região 1 das amostras processadas a 2 Torr e diferentes misturas gasosas: (a) filme original não processado (b) 80% $H_2$  e 20% de Ar (c) 50% $H_2$  e 50% de Ar d) 20% $H_2$  e 80% de Ar e (e) sem revestimento e não processada.*

Utilizando-se então da Figura 49 para verificação do aspecto visual na região 1 de forma microscópica, devido ao aumento de 3000x promovido pelo MEV, pode-se verificar que nas amostras representadas pela Figura 49(c) e (d) respectivamente, a fase de carbonetos já se torna visível, característica do substrato de AISI M2 conforme Figura 49(e). Porém, pontos claros, provavelmente provenientes de uma recondensação do material previamente arrancado, aparecem. Este aparecimento é mais pronunciado na Figura 49(c). Este fato deve-se a existência de um efeito sinérgico mais intenso para a mistura gasosa de 50%, já discutido anteriormente na revisão bibliográfica. A Figura 49(b) apresenta de forma muito sutil, as manchas características do substrato, que advém da existência de um filme DLC residual provavelmente maior.

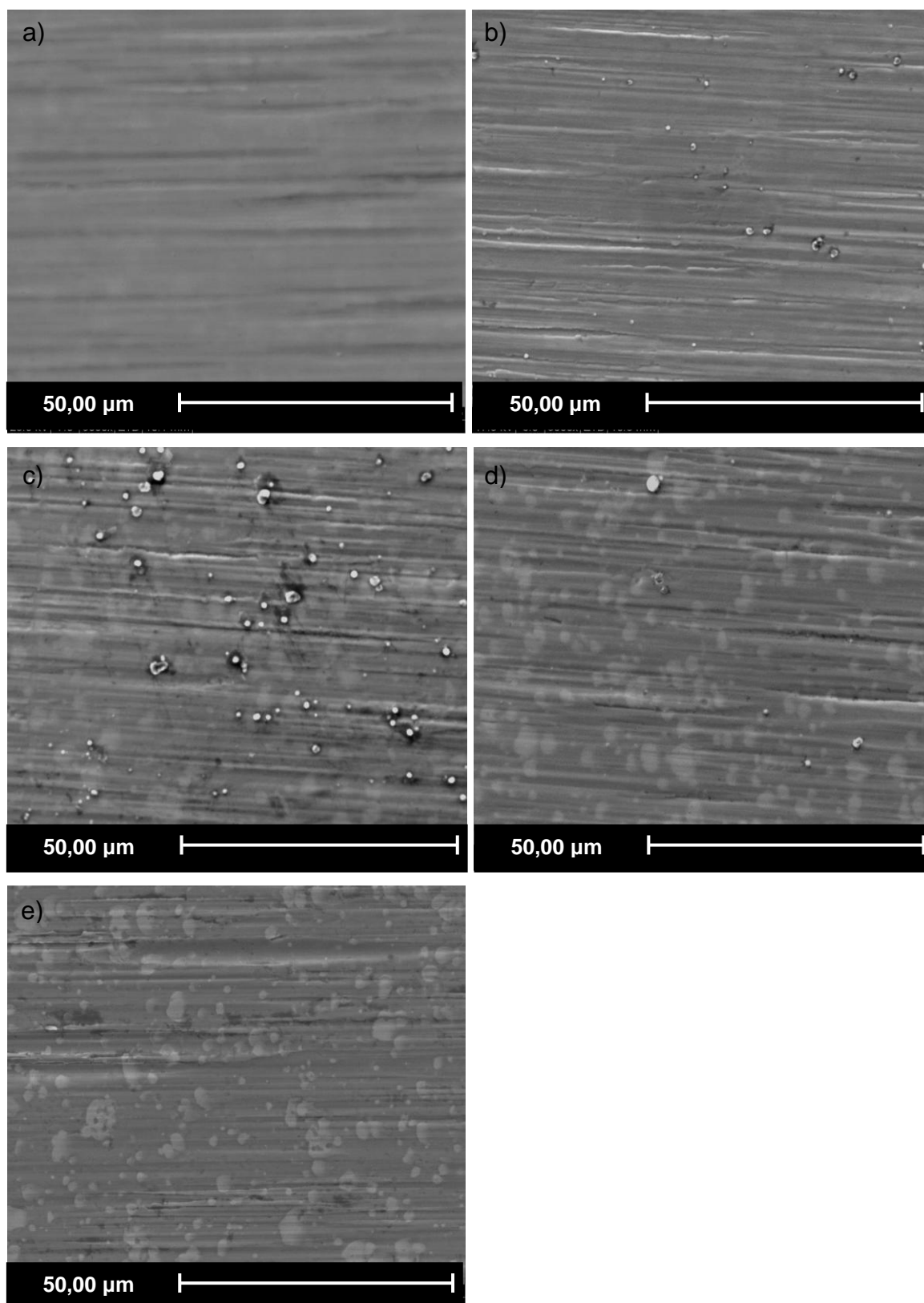


Figura 49 – Aspecto visual da superfície da região 1 das amostras processadas a 2 Torr e diferentes misturas gasosas: (a) filme original não processado (b) 80% $H_2$  e 20% de Ar (c) 50% $H_2$  e 50% de Ar d) 20% $H_2$  e 80% de Ar e (e) sem revestimento e não processada.

#### 4.3.3.2 Análise Química

Uma queda ainda mais acentuada ocorre nas amostras processadas a 2 Torr onde a diferença média das três condições sobre a concentração de carbono no substrato de 68%.

É interessante observar que o processamento com 80% Figura 50, apesar de visualmente ter uma cor mais escura (maior espessura do filme residual) possui a quantidade de carbono inferior a da amostra na condição 9 (processada com 50% de H<sub>2</sub>).

O aspecto que deixa mais clara a qualidade da remoção é a quantidade de carbono detectada na amostra processada com 20% de H<sub>2</sub> (condição 10), com sua menor quantidade frente as demais condições de processamento. Porém, esta amostra possui um gradiente ao longo da região 1 superior as outras duas.

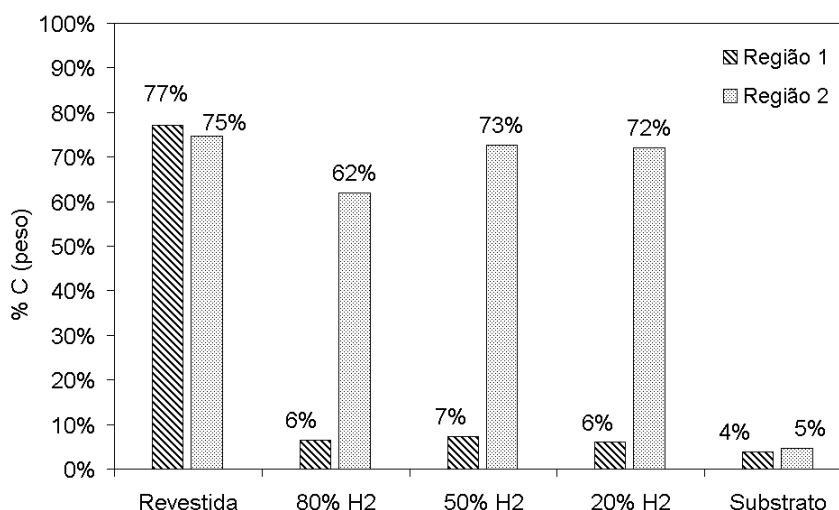


Figura 50 – Variação da Concentração de Carbono na região 1 (ponta) para as amostras processadas a 2 Torr de pressão e com mistura gasosa contendo: 80% de H<sub>2</sub> e 20% de Ar, 50% de H<sub>2</sub> e 50% de Ar, 20% de H<sub>2</sub> e 80% de Ar.

#### 4.3.3.3 Análise por Espectrometria Raman

Observando os espectros da Figura 51 verifica-se que os espectros das amostras processadas com 80% e 50% de H<sub>2</sub> (condições 8 e 9 respectivamente) não existem picos D e G no filme residual, como mostrado na Tabela 12 a partir da deconvolução do espectro. Isso, conforme descrito na revisão bibliográfica na seção 2.2.8, caracteriza a existência de pouquíssimas ligações carbônicas, isto é, ainda existem ligações com carbono, porém, estas são em sua maioria na forma de

carbonetos metálicos. Desta forma pode-se dizer que houve a degradação praticamente completa da estrutura do filme DLC pelo bombardeamento iônico reativo. O que não pode ser visto no espectro da amostra processada na condição 10, a qual ainda possui os picos D e G. Pode-se dizer então, que na amostra da condição 10 ainda existem ligações grafíticas e que a degradação/ remoção não atingiu a camada intermetálica ( $\text{Cr}/\text{Cr}_x\text{C}_y$ ).

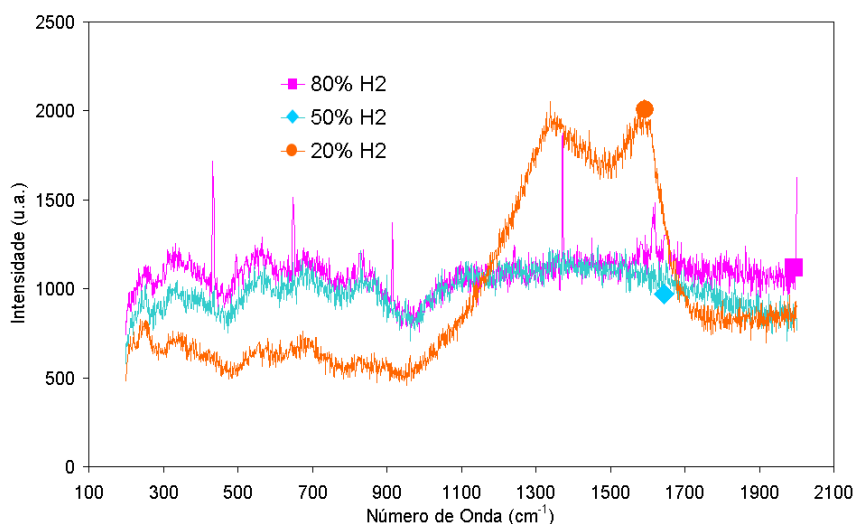


Figura 51 – Espectro Raman na região 1 (ponta) para as amostras processadas a 2 Torr de pressão e com mistura gasosa contendo: 80% de  $\text{H}_2$  e 20% de Ar, 50% de  $\text{H}_2$  e 50% de Ar, 20% de  $\text{H}_2$  e 80% de Ar.

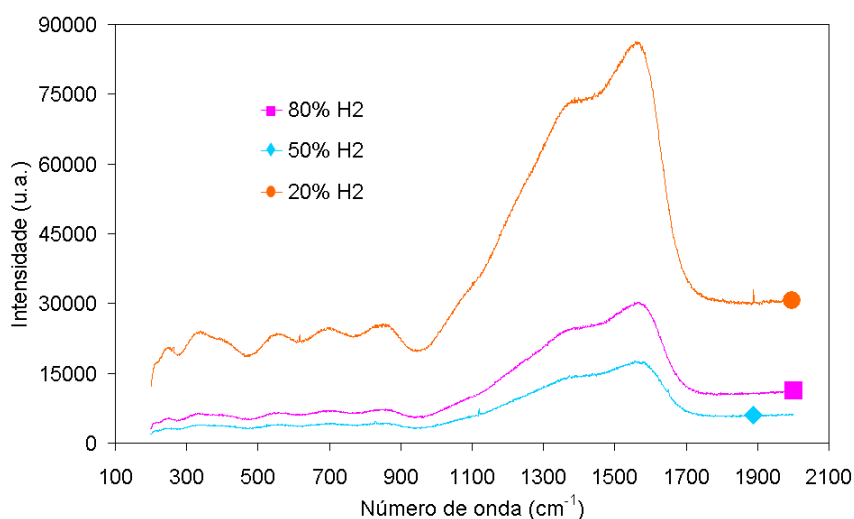


Figura 52 - Espectro Raman na região 2 para as amostras processadas a 2 Torr de pressão e contendo 80% de  $\text{H}_2$  (condição 8), 50% de  $\text{H}_2$  (condição 9), 20% de  $\text{H}_2$  (condição 10).

Na região 2 das amostras deste grupo (não bombardeada ionicamente) verifica-se através da Figura 52 que a degradação do filme existe, porém, muito

reduzida em relação a observada na região 1. Isto mostra que a degradação puramente térmica é bastante ineficiente. Contudo, para cada concentração de hidrogênio na mistura (80%, 50% e 20%) existe uma intensidade distinta, mostrando que talvez a atmosfera criada no interior da câmara do reator de alguma forma influencie na degradação do filme.

*Tabela 12 - Resumo da deconvolução dos espectros Raman das regiões 1 e 2 das amostras processadas a 3 Torr de pressão e com mistura gasosa contendo: 80% de H<sub>2</sub> e 20% de Ar, 50% de H<sub>2</sub> e 50% de Ar, 20% de H<sub>2</sub> e 80% de Ar.*

p = 2 Torr	Id/Ig		Numero de Onda (cm <sup>-1</sup> )							
			Região 1		Diferença 1		Região 2		Diferença 2	
	Região 1	Região 2	D	G	D	G	D	G	D	G
Revestida	0,35	0,39	1302,32	1509,24	0,00	0,00	1305,30	1510,06	0,00	0,00
80% H <sub>2</sub>	-	0,88	-	-	-	-	1371,58	1564,73	66,28	54,66
50% H <sub>2</sub>	-	0,90	-	-	-	-	1376,45	1566,56	71,14	56,50
20% H <sub>2</sub>	1,17	1,00	1348,28	1575,46	45,96	66,22	1368,96	1562,49	63,66	52,43
Substrato	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

De acordo com a Tabela 12 a separação entre os picos da região 2 é menor que na região da amostra na condição 10 (20% H<sub>2</sub>) e a posição do pico G sofre menor translação para números de onda maiores. Estas constatações indicam uma menor grafitização da estrutura do filme residual que se confirma na relação entre os picos D e G (ID/IG) da tabela, a qual é 0,17 menor que na região 1 e localiza-se desta forma mais próxima da condição amorfa do filme com valor igual a 0,39 na região 2 da amostra revestida sem bombardeamento iônico.

Como não foi possível determinar os picos D e G para as amostras nas condições 9 e 10, não há outra forma de comparação a não ser as já feitas no início da seção.

#### 4.3.3.4 Análise da Nanodureza

A modificação da dureza mostrada na Figura 53 mostra que os resultados para as misturas contendo 80% e 50% (condições 8 e 9 respectivamente) houve uma queda significativa na dureza média. Pode-se observar também que a partir de 600 nm os valores tornam-se constantes e se resgataremos que a espessura do filme de Cr somado ao de Cr<sub>x</sub>C<sub>y</sub> é de (variação média) 0,5±0,2 µm e poder-se-ia dizer que para estas duas condições teria encontrado praticamente a dureza do filme de cromo e que para a condição 10 (processada com 20% de hidrogênio) ainda existe forte influência do filme de Cr<sub>x</sub>C<sub>y</sub>, motivo pelo qual a dureza média ainda é maior que

nas duas outras condições. A coloração a partir destes resultados poderia ser explicada agora como sendo proveniente da existência de óxido de cromo, devido a exposição do filme de cromo sem a proteção do carboneto de cromo como observado nas outras duas.

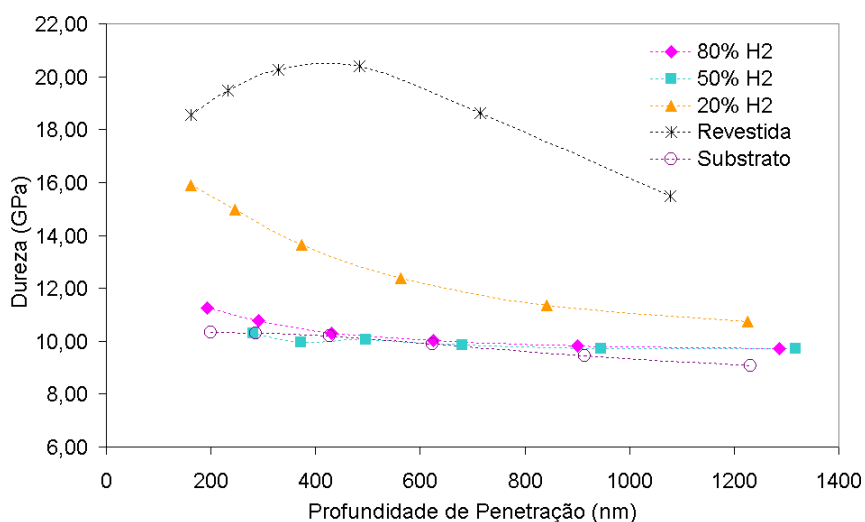


Figura 53 - Variação da Dureza Média na região 1 (ponta) para as amostras processadas a 2 Torr de pressão e com mistura gasosa contendo: 80% de H<sub>2</sub> e 20% de Ar, 50% de H<sub>2</sub> e 50% de Ar, 20% de H<sub>2</sub> e 80% de Ar.

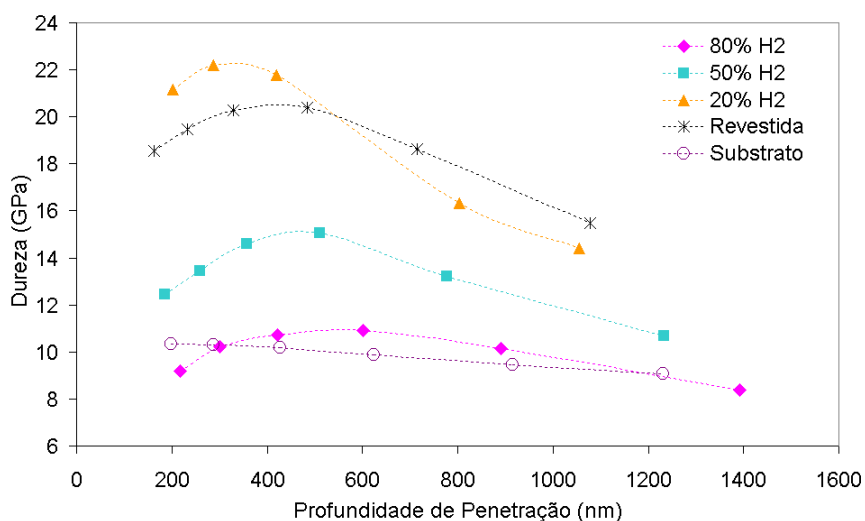


Figura 54 - Variação da Dureza Média na região 2 para as amostras processadas a 2 Torr de pressão e com mistura gasosa contendo: 80% de H<sub>2</sub> e 20% de Ar, 50% de H<sub>2</sub> e 50% de Ar, 20% de H<sub>2</sub> e 80% de Ar.

Verifica-se na Figura 54 que a dureza média região 2 (não bombardeada ionicamente) da amostra processada com 80% de hidrogênio possui valor próximo ao obtido na região 1 da amostra processada com 80% e 50% de hidrogênio, que é

praticamente a dureza do substrato. Esta condição, quando analisada na região 2, decai praticamente 50% da faixa de dureza do filme DLC originalmente depositado. É interessante avaliar que a condição de processamento contendo 20%  $H_2$  praticamente não sofre alteração em relação a dureza inicial (sem bombardeamento iônico) do filme DLC.



## 5 CONCLUSÃO

Ficou evidenciado nos resultados obtidos, que quanto menor a pressão de processamento maior é a eficiência de degradação/remoção do filme DLC pelo efeito de bombardeamento iônico promovido pela DERA.

A influência da mistura gasosa segundo os resultados obtidos e descritos na seção 4.2 desta dissertação pode ser evidenciada à medida que para misturas gasosas próximas da proporção de 80% de hidrogênio e 20% de argônio obtêm-se os melhores resultados. Isto mostra que para um aumento da eficiência de degradação/remoção do filme é necessária um plasma mais reativo do que inerte.

A maior eficiência de degradação/ remoção ocorrida na região 1 causa um maior desprendimento de material que recondensa nas porções inferiores das amostras durante competição entre erosão e recondensação, efeito sinérgico. O material condensado nestas regiões não possui as mesmas características do filme DLC originalmente depositado e por este motivo ocorrem as deformações vistas nos espectros Raman e os decréscimos na dureza média mencionados na seção 4.2.

Analisando os espectros Raman das amostras estudadas pode-se afirmar, que a existência de uma camada intermediária constituída por um elemento metálico, atenua a intensidade do espectro. Isso é evidenciado através da evolução da degradação do filme DLC, quando o pico G se torna cada vez menos pronunciado, até o desaparecimento, quando apenas a matriz metálica do substrato ou da camada intermetálica esta presente.

A degradação por efeito puramente térmico do filme DLC é bastante fraca, frente aos resultados do processo erosivo, causado pelo bombardeamento iônico reativo. Este efeito causa, porém, algumas modificações estruturais anisotrópicas, visto que na caracterização por espectrometria Raman e por nanodureza foram evidenciadas dispersões muito acentuadas para os valores obtidos.

Englobando agora a influência da pressão e da mistura gasosa, somadas aos parâmetros previamente especificados, pode-se concluir que a obtenção de uma maior eficiência para o processo de degradação/ remoção do filme DLC é verificada para a mistura contendo 80% de Hidrogênio e 20% de Argônio a uma pressão de 2 Torr.

Abre-se, portanto, com a presente pesquisa um novo campo de aplicação para o estudo das descargas elétricas em regime anormal.

## 5.1 PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS

- Estudo da variação do fluxo gasoso na degradação de filmes DLC;
- Variação do tempo de processamento;
- Estudo da variação da temperatura na degradação de filmes DLC;
- Estudo da degradação de filmes DLC utilizando reator de parede quente;
- Estudo da degradação de filmes DLC em geometrias complexas;
- Degradação por processo oxi-redutivo;
- Estudo da degradação de filmes DLC em superfícies planas avaliando com difração de raios X (XPS);
- Variação das propriedades na redeposição do filme DLC após degradação;
- Inversão da entrada e da exaustão dos gases de processo;
- Variação da pressão entre 2 e 3 Torr e da mistura Hidrogênio/Argônio contendo entre 80%/20% e 50%/50%.

## REFERÊNCIAS

- ABRIL, I. et.al.; Energy Transfer Process in Glow Discharges. J. Vac. Sci. Technol. A, V. 4, n.3, pp. 1773-1778, 1986.
- AMZALLAG, J., BENISTY, H., DEBRUS, S., MAY, M. and EDDRIEF, M. BOURDON, A., CHEVY, A. And PICCIOLLI, N.. Appl. Phys. Lett. 66, pp. 982, 1995.
- BAN, M.; RYOJI, M.; HASEGAWA, T.; MORI, Y.; FUJIII, S.; FUGIOKA, J.; "Diamond-like carbon films deposited by electron beam excited plasma chemical vapor deposition", Diamond and Related Materials, vol. 11, pp. 1353-1359, 2002.
- BEWILOGUA, K., WITTORF, R., THOMSEN, H. and WEBER, M.; Thin Solid Films 447-448, pp. 142-147, 2004.
- BRUNATTO, S.F. Nitretação por Plasma de Ferro Sinterizado. Dissertação de Mestrado, CPGEM, UFSC, Florianópolis - SC - Brasil, março de 1993.
- BRUNATTO, Sílvio F.; Estudo e Desenvolvimento do Processo de Sinterização de Compactados de Ferro com Enriquecimento Superficial Simultâneo de Elementos de Liga em Descarga Elétrica de Cátodo Oco; Tese de Doutorado; UFSC; Florianópolis – SC – Brasil; 2000.
- CASIRAGUI, C., FERRARI, A.C. and ROBERTSON, J.; Physical Review B 72, 085401, 2005.
- CHANG, J.F., UENG, H.Y., YOUNG, T.F., WANG, Y.C., HWANG, W.C.; Surface and Coatings Technology 157, pp. 179-184, 2002.
- CHAPMAN, B.; Glow Discharge Processes. New York, USA, John Wiley & Sons, pp. 406, 1980.
- CHIU, Ming-Chieh, HSIEH, Wen-Pin, HO, Wei-Yu, WANG, Da-Yung, SHIEU, Fuh-Sheng; Thin Solid Films 476, pp. 258-263, 2005.
- CHOI, S. S.; KIM, D. W.; JOE, J. W.; MOON, J. H.; PARH, K. C.; JANG, J.; "Deposition of diamond-like carbon films by plasma enhanced chemical vapour deposition", Materials Science and Engineering, vol. B46, pp. 133-136, 1997.
- CURL, R. F.; "Nobel lecture: Dawn of the fullerenes experiment and conjecture", Review of Modern Physics, vol. 69, pp. 703-706, 1997.
- DECHANDT, Simone Tod; "Caracterização de Filmes Duros de Carbono Amorfo DLC Depositados em Polietileno de Peso Molecular Ultra-Alto Empregado em Próteses Ortopédicas"; Dissertação de Mestrado; UFPR; PG-Mec; Curitiba – PR – Brasil, 2005.
- ECKHOFF, W.C., PUTNAM, R.S., WANG, S., CURL, R.F., TITTEL, F.K. ,Appl. Phys. B: Lasers Opt. B63, pp. 437, 1966.

ENGEL, A. von; Ionized Gases. 21 ed., New York, USA, American Institute of Physics, 325 p., 1965 (ed. 1994).

ERA, A. I. M.; "Quantum physics-waves, particles and fullerenes", Nature, vol. 401, pp. 651-656, 1999.

FERRARI, A.C. and ROBERTSON, J.; Philos. Trans. R. Soc. London, Ser. A 362, 2267, 2004.

FERRARI, A.C. and ROBERTSON, J.; Robertson, Physical Review B, Volume 61, Number 20, 15 May 2000-II.

FONTANA, L.C.; Estudo da Deposição de Filmes de Ti e TiN e Desenvolvimento do Sistema Modificado Triodo Magnetron Sputtering. Tese de Doutorado, CPGEM, UFSC, Florianópolis – SC – Brasil, Agosto de 1997.

GASSNER, G. et.al.; Journal of Vacuum Science and Technology B 24(4), Jul/Aug 2006.

GÓMEZ, M.A., ROMERO, J., LOUSA, A., ESTEVE, J.; Surface and Coatings Technology 200, pp. 1819-1824, 2005.

GRILL, A.; "Diamond-like carbon: state of the art", Diamond and Related Materials, vol. 8, pp. 428-434, 1999.

GUTIÉRRES, Jairo A.E.; Extração de Ligantes e Sinterização por Plasma de Metal Duro; Tese de Doutorado; UFSC, Florianópolis – SC – Brasil; 2002.

HADDON, R. C.; "Fullerenes from the outside", Nature, vol. 367, pp. 214-217, 1994.

HAHN, David W.; Raman Scattering Theory, Department of Mechanical and Aerospace Engineering, University of Florida, USA, February 2007.

HIRLIMANN, A. and MOHANGE, J.F., in International Congress on Optical Science Engineering .The Hague, The Netherlands 1990.

HOPF, C., JACOB, W. and KEUDELL, A. Von; Journal of Applied Physics 97, 094904, 2005.

HOPF, C., KEUDELL, A. von and JACOB, W.; Journal of Applied Physics, v. 94, n. 4, p. 2373-2380, 15 August 2003.

IRMER, G., DORMER-REISEL, A.; Advanced Engineering Materials 7 (2005) 694-705.

IWAMURA, Y., MORIYAMA, M. and WATANABE, W., in 22nd International Conference on Solid States Devices and Materials (Sendai 1990), p.197;C, 1990.

JARAMILLO, J. M.; MANSANO, R. D. et. al.; "Wet etching of hydrogenated amorphous carbon films", 11th European conference on Diamond-like Materials, Carbon Nanotubes, Nitrides, and Silicon Carbide, pp. 5515, 2000.

JIANG , Wu-Gui; "Effect of surface roughness on nanoindentation test of thin films"; Engineering Fracture Mechanics; Volume 75, Issue 17, pp. 4965-4972, November 2008.

KEUDELL, A. von and JACOB, W.; Progress in Surface Science 76, pp. 21-54, 2004.

KROTO, H. W.; "C60 Bucksmensterfullerene", Nature, vol. 318, pp. 162-165, 1985.

LIFSHITZ, Y.; "Diamond-like carbon present status", Diamond and Related Materials, vol. 8, pp. 1659-1676, 1999.

LOBO, A.O. et.al.; Revista Brasileira de Vácuo, v.24, n. 2, pp. 98-103, 2005

LÓPEZ-URIAS, F.; TERRONES, M.; TERRONES, H.; "Electronic properties of giant fullerenes and complex graphitic nanostructures with novel morphologies", Chemical Physics Letters, vol. 381, pp. 683-690, 2003.

MANSANO, R. D.; "Estudo e desenvolvimento de processos de deposição por plasma de filmes de carbono amorfo hidrogenados (diamond-like carbon)", Tese apresentada para a obtenção do título de Livre Docente junto ao Departamento de Sistemas Eletrônicos da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2002.

MARGULIS, L.; "Nested fullerenes-like structures", Nature, vol. 365, pp. 113-114, 1993.

MASON, R.S. and ALLOTT, R.M.; The Theory of Cathodic Bombardment in a Glow Discharge by Fast Neutrals. Journal of Applied Physics, V.27, pp. 2372-2378, 1994.

MASON2, R.S. and PICHILINGI, M; Sputtering in a Glow Discharge Ion Source – Pressure Dependence: Theory and Experiment. J. Phys, D: Appl. Phys., V. 27, pp. 2363-2371, 1994.

MUZART, J L.R.; Notas de Aulas da Disciplina "Processamento de Materiais por Plasma", CP( ii M, lltt 1 Trimestre de 1995.

MYUNG, Hyun S., PARK, Yong S., LEE, Jae W., HONG, B., HAN, Jeon G.; Thin Solid Films 475, pp. 303-307, 2005.

NAKAMURA, E.; ISOBE, H.; "Functiolalized fullerenes in water; the first 10 year of their chemistry, biology and nanoscience", Accounts of Chemical Research, vol. 36, no. 11, 2003.

NARITA, I.; OKU, T.; "Molecular dynamics calculation of H2 gas storage in C60 and B36N36 clusters", Diamond and Related Materials, vol. 11, pp. 945-948, 2002.

OH, D. H.; "Orientation ordering of solid C70", Physics Review Letters, vol. 4, pp. 4230-4233, 1995.

OLIVER, W.C.;PHARR,G.M. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments. J.Mater.res., Pittsburgh,v.7,n.6,p 1564-1583, June 1992.

OSHUSI, F.S., SHIMADA, T., PARKINSOS,B.A., UENO, K. and KOMA, A. J.Cryst. Growth 111, 1033, 1991.

PIERSON, H. O.; "Handbook of Chemical Vapor Deposition, Principles, Technology and Applications", Noyes Publications, 1992.

PRASSIDES, K.; "Isolation structure and electronic calculations of the heterofullerene salt", Science, vol. 271, pp. 1833-1835, 1996.

PRAWER, S., NUNGENT, K.W., LIFSHUTZ, Y., LEMPERT, G.D.,GROSSMAN, E., KULIK, J., AVIGAL, I. and KALISH, R.; Diamond and Related Materials 5, pp. 433-438, 1996.

RAIZER, Y.P., Gas Discharges Physics. 1' cd., Berlin, Germany, Springer - Verlag Berlin Heidelberg, 445 p., 1991 (Coffected 2nd printing 1997).

REGEL, L. L.; WILCOX, W. R.; "Diamond film deposition by chemical vapour transport", Pergamon Acta, vol. 48, no. 2-3, pp. 129-144, 2001.

RICARD, A.; Reactive Plasmas. 1 cd., Paris, França, Société Française du Vide, 180 p., 1996.

RICHARD, E. S.; "Novel Lecture: Discovering the fullerenes", Review of Modern Physics, vol. 69, pp. 723-726, 1997.

ROBERTSON, J.; 1, "Diamond-like amorphous carbon", Materials Science and Engineering, Reports: A Review Journal, vol. R37, pp. 129-281, 2002.

ROBERTSON, J.; 2, Materials Science and Engineering R37, pp. 129-281, 2002.

ROTH, J.R.; Industrial Plasma Engineering - J< 1 - Principles. London, UK, The Institut of Physics, pp. 538, 1995.

SANTOS, Ana Paula Mousinho dos; Desenvolvimento e Aplicação de Processos com Plasmas de Alta Densidade para a Deposição de Filmes de Carbono, tese de doutorado, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, Departamento de Engenharia de Sistemas Eletrônicos, São Paulo – Brasil, 2005.

SHINOHARA, Masanori, CHO, Ken, SHIBATA, Hiromichi, OKAMOTO, Keishi, NAKATANI, Tatsuyuki, MATSUDA, Yoshinobu, FUJIYAMA, Hiroshi; Thin Solid Films 516 (2008) 4379-4383

SINGHA, Achintya et.al.; Quantitative Analysis of Hydrogenated DLC Films by Visible Raman Spectroscopy, Department of Physics, Indian Institute of Technology, Kharagpur 721302, India, Jan 2006.

SJOSTROM, H.; "Superhard and elastic carbon nitride thin film having fullerenes-like microstructures", Physics Review Letter, vol. 75, pp. 1336-1339, 1995.

SPEAR, K. E.; DISMUKES, J. P.; "Synthetic diamond emerging CVD, Science and Technology", John Willey & Sons, 1993.

STEPANOVIĆ, Olivera, BERNDT, Johannes, WINTER, Joerg; Thin Solid Films xx, xxx-xxx Article in Press, 2007.

SU, C.H., LIN, C.R., CHANG, C.Y., HUNG, H.C., LIN, T.Y.; Thin Solid Films 498 (2006) 220-223

SUN, Z.; SHI, X.; TAY, B. K.; FLYNN, D.; WANG, X.; ZHENG, Z.; SUN, Y.; "Morphological features of diamond films grown on diamond-like carbon films synthesized from polymer by chemical vapor deposition", Journal of Crystal Growth, vol. 173, pp. 402-407, 1997.

TALYZIN, A. V.; DUBROVINSKY, L. S.; ODEN, M.; JANSSON, U.; "Superhard and superelastic films of polymeric C60", Diamond and Related Materials, vol. 10, pp. 2044-2048, 2001.

TAYLOR, R.; "The Chemistry of fullerenes", Nature, vol. 318, pp. 685-693, 1993.

TIAZIANI, V; "Sem medo do motorzinho", [www.cvd-diamante.com.br](http://www.cvd-diamante.com.br), Revista Fapesp, 78, agosto, 2002.

VENCAMMEM, K.; HAEFKE, H.; GERBIG, Y.; PFLUGER, P.; MENEVE, J.; "A comparative study of state-of-the-art diamond-like carbon films", Surface and Coatings Technology, vol. 133-134, pp. 466-472, 2000.

VOSEN, J.L. and CUOMO, J.J., Glow Discharge Sputter Deposition, Thin Film Processes, J.L. Vossen and W. Kern, Ed., Academic Press, pp. 12-73, 1978.

WANG, C.Z. and HO, K.M.; Physical Review Letters, Volume 71, Number 8, 23 August 1993.

WOLK, J. A.; "Pressured induced structural metastability in crystalline C60", Physics Review Letters, vol. 74, pp. 3483-3486, 1995.

WYPYCH, F.; "Dissulfeto de molibdênio, um material multifuncional e surpreendente", Química Nova, vol. 25, pp. 83-88, 2002.

## **ANEXOS**



Tabela 13 - Parâmetros de processo utilizando 4 Torr de pressão e 100% de hidrogênio na mistura gasosa (condição 1).

	t (min)	ton	Vm (V)	I (mA)	T (mV)	Vp (V)	p (Torr)	T(°C)*
Aquecimento	1	10	180	13	6,54	662	3,00	160
	2	20	185	15	6,70	662	3,02	164
	3	40	240	22	9,17	685	3,04	226
	4	60	290	27	11,02	658	3,03	270
	5	80	343	29	12,55	654	3,05	308
	6	100	390	33	13,70	654	3,06	336
	7	120	430	36	14,74	650	3,07	360
	8	140	473	38	15,65	650	3,08	381
	9	160	513	39	16,41	650	3,09	401
	10	180	552	39	17,00	650	3,10	415
	11	200	592	39	17,55	650	3,10	427
	14	120	433	37	17,00	654	4,14	432
	15	140	471	42	17,90	650	4,06	436
	16	160	510	45	19,05	645	4,08	463
Patamar	17	175	539	45	19,80	650	4,10	481
	22	175	544	43	19,51	650	4,15	474
	27	185	553	45	20,15	650	4,19	487
	32	180	558	42	19,85	650	4,02	482
	37	180	558	40	19,16	650	4,01	465
	42	195	586	43	19,85	654	4,04	482
	47	190	576	42	19,90	650	4,06	483
	52	190	565	51	20,14	658	4,12	487
	57	180	549	47	19,89	654	4,01	482
	62	170	530	45	19,91	654	4,10	483
	67	165	519	44	19,64	650	4,14	477
	72	170	530	43	20,01	650	4,05	485
	77	165	522	44	20,10	654	4,09	487
Resumo Patamar								
	média		548	44	20	652	4	481
	desvio pad.		20,42	2,70	0,27	2,64	0,06	6,16
	mediana		549	44	19,89	650	4,09	482
	máximo		586	51	20,15	658	4,19	487
	mínimo		519	40	19,16	650	4,01	465

\* temperaturas para termopar tipo K com conversão aproximada

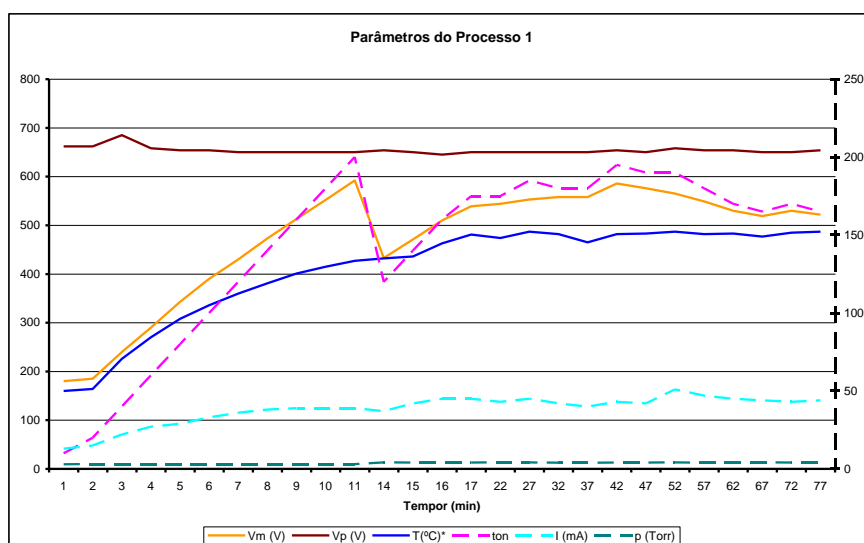


Figura 55 – Gráfico dos parâmetros de processo utilizando 4 Torr de pressão e 100% de hidrogênio na mistura gasosa (condição 1).

Tabela 14 - Parâmetros de processo utilizando 4 Torr de pressão e 80% de hidrogênio na mistura gasosa (condição 2).

	t (min)	ton	Vm (V)	I (mA)	T (mV)	Vp (V)	p (Torr)	T(°C)*
Aquecimento	1	10	196	5	2,35	662	1,35	58
	2	20	184	19	6,07	660	2,50	148
	3	30	209	25	10,11	658	3,80	249
	4	40	224	33	14,50	658	4,17	355
	5	50	244	40	16,15	658	4,25	394
	6	60	273	38	17,45	658	4,00	425
	7	70	295	41	19,23	654	4,10	467
Patamar	8	80	317	45	19,80	658	4,11	480
	9	70	293	39	19,90	654	4,12	483
	14	70	274	53	19,83	650	4,09	481
	19	65	265	37	19,91	650	4,03	483
	24	65	261	37	19,75	650	4,06	478
	29	63	254	37	20,00	650	4,08	485
	34	60	246	36	19,87	650	4,08	482
	39	60	244	36	19,84	650	4,09	481
	44	60	243	34	19,74	650	4,10	479
	49	60	242	36	19,88	647	4,12	482
	54	60	236	47	19,75	647	4,13	479
	59	60	238	44	19,94	650	4,15	484
	64	60	231	34	20,00	654	4,16	485
	69	60	243	34	19,80	647	4,02	457
Resumo Patamar								
	média		256	39	20	651	4	480
	desvio pad.		24,26	5,78	0,09	3,03	0,04	6,96
	mediana		245	37	19,855	650	4,095	482
	máximo		317	53	20	658	4,16	485
	mínimo		231	34	19,74	647	4,02	457

\* temperaturas para termopar tipo K com conversão aproximada

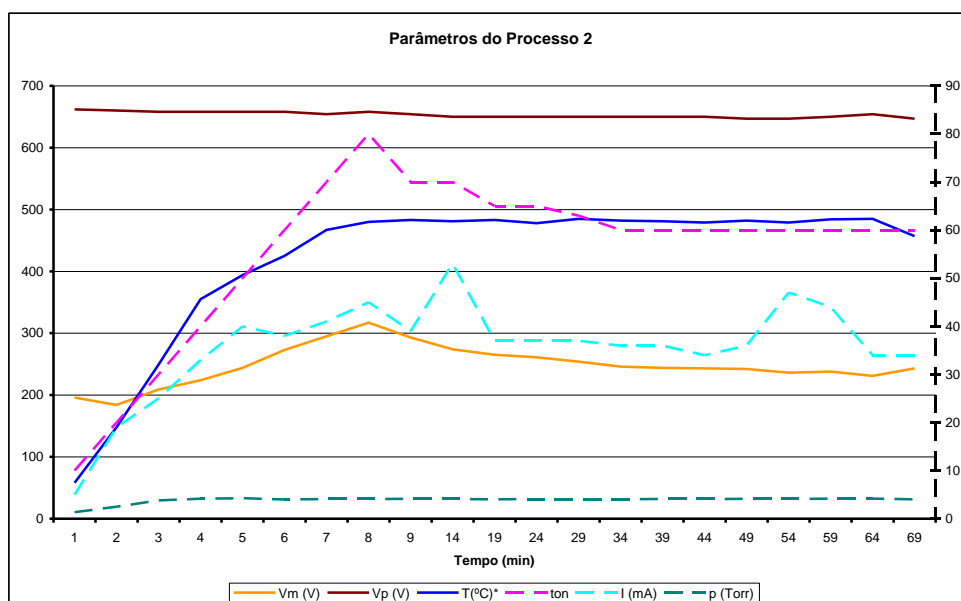


Figura 56 – Gráfico dos parâmetros de processo utilizando 4 Torr de pressão e 80% de hidrogênio na mistura gasosa (condição 2).

Tabela 15 - Parâmetros de processo utilizando 4 Torr de pressão e 20% de hidrogênio na mistura gasosa (condição 3).

	t (min)	ton	Vm (V)	I (mA)	T (mV)	Vp (V)	p (Torr)	T(°C)*
Aq.	1	10	98	5	1,70	650	0,90	42
	2	10	31	16	6,74	650	2,12	165
	8	20	52	51	18,80	650	3,95	457
Patamar	13	21	57	43	19,86	650	3,96	482
	18	21	55	40	20,10	647	3,98	487
	23	21	55	38	20,11	643	3,99	487
	28	21	55	39	20,45	647	3,99	496
	33	20	53	38	20,30	654	3,99	492
	38	20	53	38	20,39	654	4,00	494
	43	19	51	36	19,93	650	4,00	483
	48	19	50	37	19,96	654	4,00	484
	53	19	50	36	19,99	654	4,00	485
	58	19	50	36	20,10	654	4,01	487
	63	19	50	36	20,25	650	4,02	491
	68	18	48	35	19,98	655	4,02	485
	73	18	48	35	19,85	655	4,02	482
<b>Resumo Patamar</b>								
	média		52	37	20	651	4	487
	desvio pad.		2,93	2,26	0,20	3,82	0,02	4,59
	mediana		51	37	20,1	654	4	487
	máximo		57	43	20,45	655	4,02	496
	mínimo		48	35	19,85	643	3,96	482

\* temperaturas para termopar tipo K com conversão aproximada

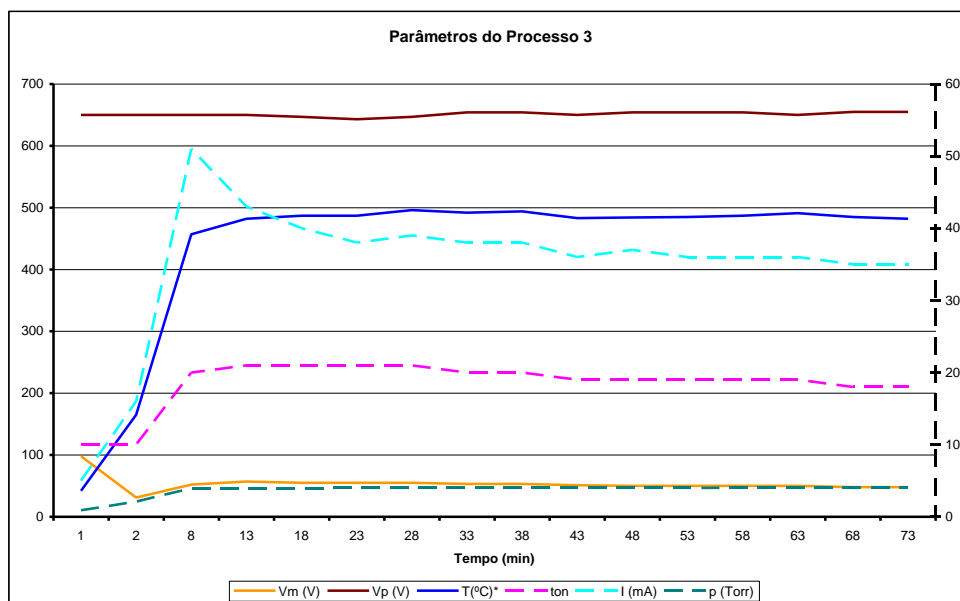


Figura 57 – Gráfico dos parâmetros de processo utilizando 4 Torr de pressão e 20% de hidrogênio na mistura gasosa (condição 3)

Tabela 16 - Parâmetros de processo utilizando 4 Torr de pressão e 0% de hidrogênio na mistura gasosa (condição 4).

	t (min)	ton	Vm (V)	I (mA)	T (mV)	Vp (V)	p (Torr)	T(°C)*	
Aquecimento	1	10	157	3	1,47	662	0,97	37	
	4	10	31	12	9,20	662	4,04	227	
	5	10	33	11	10,73	658	3,98	264	
	6	10	33	10	11,20	658	3,99	276	
	7	10	34	12	11,57	658	3,99	285	
	8	15	42	20	12,30	658	3,99	302	
	9	15	42	20	12,90	658	4,00	317	
	10	15	42	20	13,10	658	4,00	322	
	11	16	44	22	13,40	654	4,00	329	
	12	17	47	24	14,00	657	4,01	343	
	14	18	50	23	14,65	654	4,01	359	
	15	18	53	25	15,30	654	4,01	374	
	16	20	55	26	15,55	654	4,01	380	
	17	21	58	27	16,27	658	4,01	397	
	18	23	63	30	16,99	658	4,01	414	
	19	24	66	30	17,71	655	4,02	432	
	20	26	71	32	18,27	654	4,02	444	
	21	28	76	35	19,10	658	4,03	464	
	Patamar	22	30	82	37	19,95	657	4,03	484
		27	29	80	31	20,20	654	4,03	490
		32	28	79	28	20,00	654	4,03	485
37		28	79	28	20,15	651	4,03	489	
42		28	79	28	20,02	651	4,04	485	
47		28	79	28	20,02	650	4,04	485	
52		52	79	28	20,00	650	4,01	485	
57		28	79	28	20,00	650	4,01	485	
62		28	79	27	19,97	650	4,02	484	
67		28	79	28	20,01	650	4,02	485	
72		28	80	28	20,09	650	4,02	487	
77		28	80	28	20,14	650	4,03	489	
82		28	80	29	20,12	650	4,03	488	
Resumo Patamar									
	média		80	29	20	651	4	486	
	desvio pad.		0,88	2,60	0,08	2,25	0,01	2,09	
	mediana		79	28	20,02	650	4,03	485	
	máximo		82	37	20,2	657	4,04	490	
	mínimo		79	27	19,95	650	4,01	484	

\* temperaturas para termopar tipo K com conversão aproximada

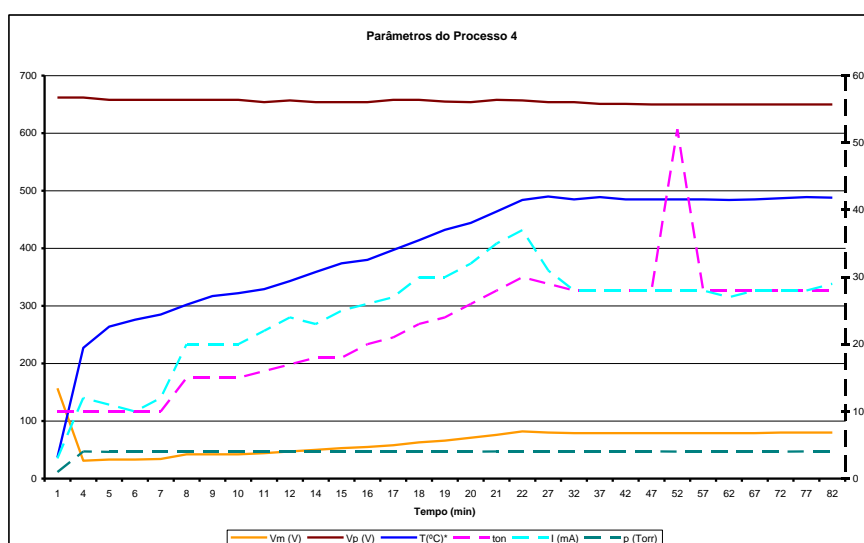


Figura 58 – Gráfico dos parâmetros de processo utilizando 4 Torr de pressão e 0% de hidrogênio na mistura gasosa (condição 4).

Tabela 17 – Parâmetros de processo utilizando 3 Torr de pressão e 80% de hidrogênio na mistura gasosa (condição 5).

	t (min)	ton	Vm (V)	I (mA)	T (mV)	Vp (V)	p (Torr)	T(°C)*
Aquecimento	1	10	100	8	2,55	658	1,69	63
	2	20	103	24	6,90	653	2,96	169
	3	30	124	36	9,81	650	3,05	242
	4	40	156	40	13,90	650	3,01	341
	5	50	188	46	15,90	650	3,02	388
	6	60	217	49	17,45	650	3,03	425
	7	60	216	48	17,70	651	3,02	431
	8	70	241	52	18,58	654	3,04	452
	9	80	267	51	19,50	654	2,98	473
Patamar	10	85	277	51	20,07	650	3,13	487
	15	89	292	45	19,95	650	3,01	484
	20	89	292	42	19,98	647	3,00	485
	25	85	282	43	20,00	650	3,06	485
	30	85	283	40	19,95	650	3,02	484
	35	84	282	40	20,09	650	3,04	487
	40	84	281	41	20,11	650	3,05	488
	45	84	282	40	19,97	647	3,02	484
	50	84	281	41	20,14	650	3,08	488
	55	84	282	40	20,10	650	3,02	488
	60	82	278	39	20,07	650	3,03	487
	65	82	277	39	20,00	650	3,04	485
	70	83	280	39	19,95	647	3,02	484
Resumo Patamar								
	média		282	42	20	649	3	486
	desvio pad.		4,76	3,33	0,07	1,32	0,03	1,68
	mediana		282	40	20	650	3,03	485
	máximo		292	51	20,14	650	3,13	488
	mínimo		277	39	19,95	647	3	484

\* temperaturas para termopar tipo K com conversão aproximada

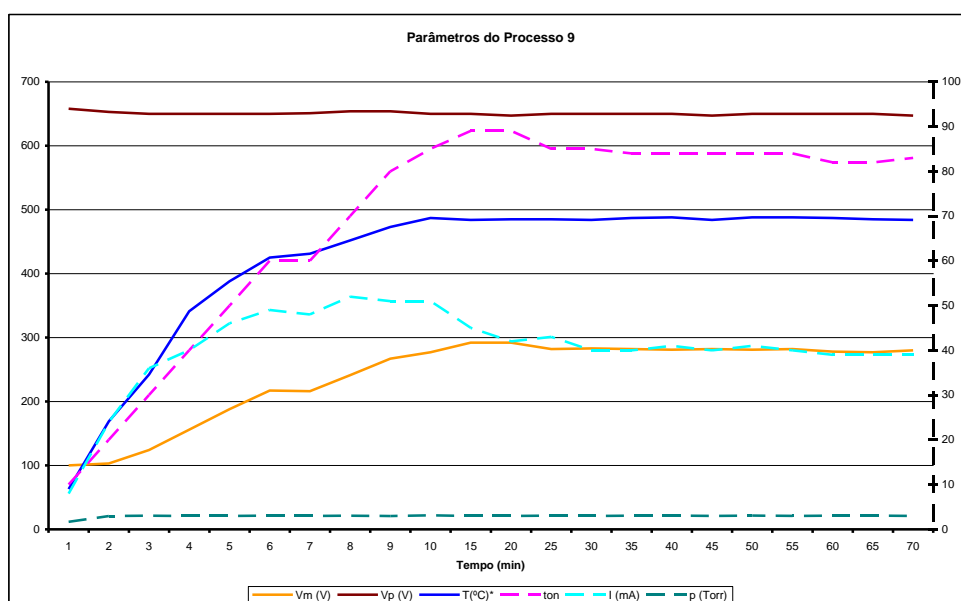


Figura 59 – Gráfico dos parâmetros de processo utilizando 3 Torr de pressão e 80% de hidrogênio na mistura gasosa (condição 5).

Tabela 18 – Parâmetros de processo utilizando 3 Torr de pressão e 50% de hidrogênio na mistura gasosa (condição 6).

	t (min)	ton	Vm (V)	I (mA)	T (mV)	Vp (V)	p (Torr)	T(°C)*
Aquecimento	1	10	118	5	2,25	650	0,86	55
	2	10	41	17	3,50	647	3,00	86
	3	10	42	17	6,25	647	3,01	153
	4	30	86	56	12,80	644	3,04	314
	5	30	88	52	16,30	647	3,05	398
	6	30	93	48	17,27	645	3,00	421
	7	40	123	58	19,35	643	3,05	470
Patamar	8	40	124	55	19,80	643	3,02	480
	13	40	121	45	20,48	647	3,10	520
	18	40	126	42	20,08	647	3,01	487
	23	40	124	40	20,16	647	3,04	489
	28	39	125	39	19,92	647	3,01	484
	33	39	124	39	20,21	647	3,04	490
	38	39	126	39	20,09	650	3,00	487
	43	37	119	37	20,17	647	3,04	489
	48	37	120	37	20,15	647	2,99	488
	53	37	118	37	20,13	648	3,03	488
	58	37	118	37	20,21	650	3,05	490
	63	36	116	36	20,10	650	3,01	487
	67	35	110	35	19,92	654	3,02	484
Resumo Patamar								
	média		121	40	20	648	3	489
	desvio pad.		4,67	5,27	0,17	2,58	0,03	9,60
	mediana		121	39	20,13	647	3,02	488
	máximo		126	55	20,48	654	3,1	520
	mínimo		110	35	19,8	643	2,99	480

\* temperaturas para termopar tipo K com conversão aproximada

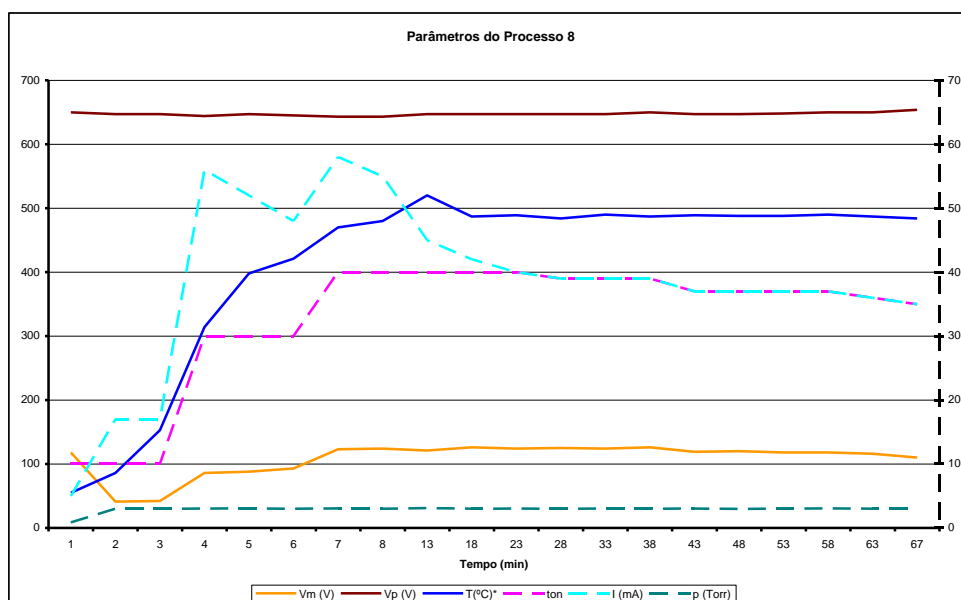


Figura 60 – Gráfico dos parâmetros de processo utilizando 3 Torr de pressão e 50% de hidrogênio na mistura gasosa (condição 6).

Tabela 19 – Parâmetros de processo utilizando 3 Torr de pressão e 20% de hidrogênio na mistura gasosa (condição 7).

	t (min)	ton	Vm (V)	I (mA)	T (mV)	Vp (V)	p (Torr)	T(°C)*
Aquecimento	1	10	90	5	2,50	654	0,90	61
	2	10	32	23	2,80	650	3,00	69
	3	10	32	22	7,17	650	3,02	176
	4	10	32	22	7,61	650	3,01	187
	5	20	53	49	12,90	647	3,02	317
	6	25	65	58	16,60	647	3,04	405
	7	25	66	46	18,65	647	3,03	452
Patamar	8	29	75	50	19,89	647	3,04	481
	13	29	80	39	19,99	650	3,04	485
	18	28	81	35	20,11	650	3,03	488
	23	27	82	34	19,88	641	3,00	481
	28	27	80	34	20,11	643	3,03	488
	33	27	78	33	19,99	639	3,05	485
	38	26	75	32	20,10	640	3,03	488
	43	25	72	31	20,01	643	3,05	485
	48	26	74	31	19,90	639	3,00	481
	53	25	70	31	20,01	639	3,05	485
	58	24	67	31	20,07	642	3,09	487
	63	25	70	31	20,06	638	3,04	487
	68	25	70	31	20,08	639	3,04	487
<b>Resumo Patamar</b>								
	média		75	33	20	642	3	486
	desvio pad.		5,16	2,45	0,08	4,12	0,02	2,47
	mediana		74,5	31,5	20,035	640,5	3,04	486
	máximo		82	39	20,11	650	3,09	488
	mínimo		67	31	19,88	638	3	481

\* temperaturas para termopar tipo K com conversão aproximada

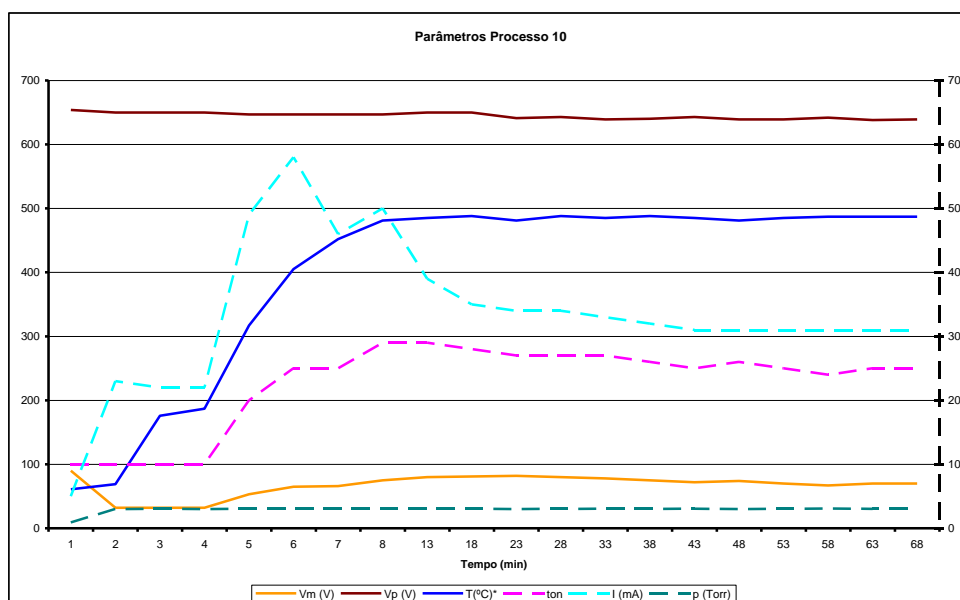


Figura 61 – Gráfico dos parâmetros de processo utilizando 3 Torr de pressão e 20% de hidrogênio na mistura gasosa (condição 7).

Tabela 20 – Parâmetros de processo utilizando 2 Torr de pressão e 80% de hidrogênio na mistura gasosa (condição 8).

	t (min)	ton	Vm (V)	I (mA)	T (mV)	Vp (V)	p (Torr)	T(°C)*
Aquecimento	1	10	220	3	3,00	662	1,03	74
	2	30	226	6	4,10	662	1,03	100
	3	50	284	9	5,80	662	1,03	142
	4	70	338	9	7,36	654	1,03	181
	5	110	429	12	9,15	658	1,03	225
	6	50	218	23	10,02	654	1,97	247
	7	80	298	30	13,45	656	1,97	330
	8	80	300	29	14,66	654	2,00	359
	9	90	325	32	15,84	654	2,02	387
	10	90	320	31	15,99	654	2,03	391
	11	110	373	36	16,46	650	2,03	402
	12	110	374	34	17,00	650	2,03	414
	13	110	396	37	17,23	650	2,03	420
	14	150	466	39	18,42	650	2,03	471
Patamar	15	150	467	38	19,80	650	2,04	480
	16	170	514	41	19,48	650	2,04	473
	17	170	516	40	19,42	650	2,02	471
	22	185	551	38	18,82	650	2,02	457
	27	180	546	32	20,04	654	2,03	486
	32	175	537	31	20,04	654	2,04	486
	37	175	534	31	20,08	654	2,05	487
	42	175	537	30	20,00	654	2,01	485
	47	175	527	30	20,05	654	2,01	486
	52	170	528	30	20,20	658	2,02	490
	57	165	515	30	20,12	658	2,02	488
	62	160	502	30	19,99	654	2,03	485
	67	160	500	30	20,03	650	2,03	485
	72	155	490	29	20,05	654	2,04	486
	77	155	489	30	20,05	654	2,04	489
	82	155	489	30	20,15	654	2,04	489
Resumo Patamar								
	média		515	33	20	653	2	483
	desvio pad.		23,91	4,13	0,36	2,62	0,01	8,71
	mediana		515,5	30	20,04	654	2,03	486
	máximo		551	41	20,2	658	2,05	490
	mínimo		467	29	18,82	650	2,01	457

\* temperaturas para termopar tipo K com conversão aproximada

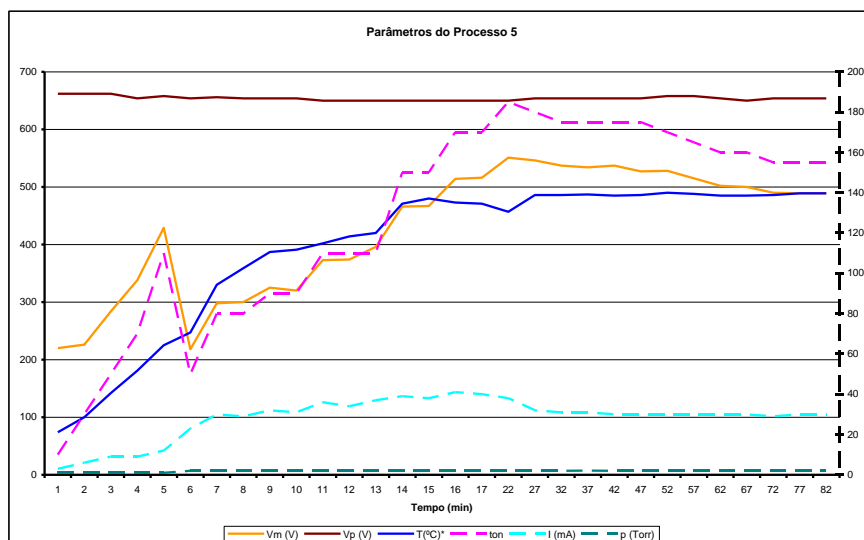


Figura 62 – Gráfico dos parâmetros de processo utilizando 2 Torr de pressão e 80% de hidrogênio na mistura gasosa (condição 8).



Tabela 21 – Parâmetros de processo utilizando 2 Torr de pressão e 50% de hidrogênio na mistura gasosa (condição 9).

	t (min)	ton	Vm (V)	I (mA)	T (mV)	Vp (V)	p (Torr)	T(°C)*
Aquec.	1	20	80	26	7,30	654	2,10	179
	2	30	109	30	12,89	654	2,01	317
	3	40	138	37	15,20	654	2,02	372
	4	50	170	40	17,50	654	2,01	426
	5	60	199	44	19,09	650	2,01	463
Patamar	6	70	213	42	20,35	650	2,01	493
	11	60	202	31	19,95	650	2,02	484
	16	67	224	30	19,99	650	2,03	485
	21	67	225	29	20,07	650	2,03	487
	26	67	225	29	20,02	650	2,03	486
	31	69	231	29	20,05	647	2,02	486
	36	67	226	28	20,09	650	2,03	487
	41	64	219	27	20,11	654	2,03	488
	46	65	220	27	20,10	650	2,03	487
	51	64	218	27	20,02	650	2,03	486
	56	64	217	27	20,00	647	2,03	485
	61	64	216	26	19,96	643	2,03	484
	66	64	214	26	20,05	647	2,04	486
Resumo Patamar								
	média		219	29	20	649	2	486
	desvio pad.		7,38	4,17	0,10	2,60	0,01	2,30
	mediana		219	28	20,05	650	2,03	486
	máximo		231	42	20,35	654	2,04	493
	mínimo		202	26	19,95	643	2,01	484

\* temperaturas para termopar tipo K com conversão aproximada

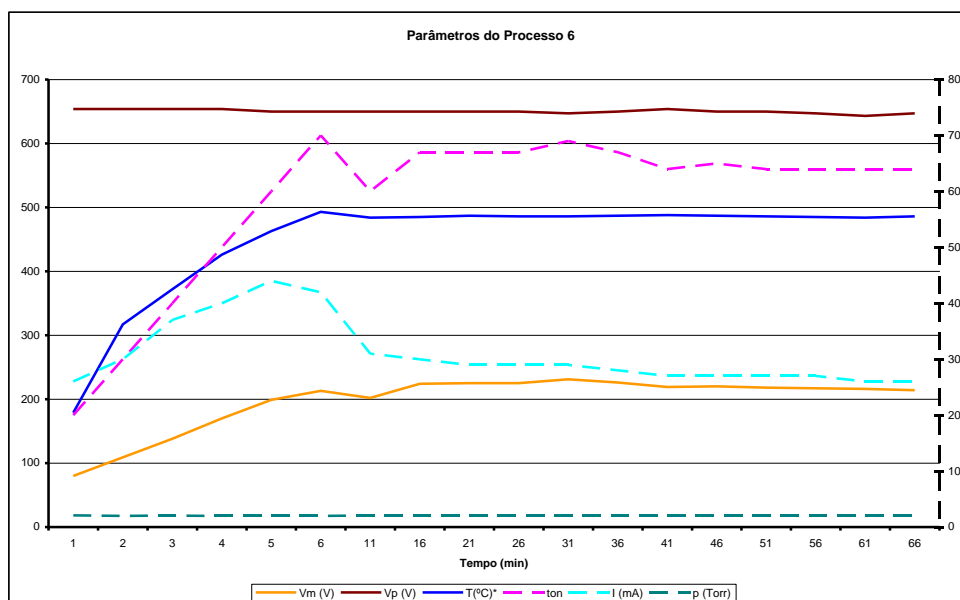


Figura 63 – Gráfico dos parâmetros de processo utilizando 2 Torr de pressão e 50% de hidrogênio na mistura gasosa (condição 9).

Tabela 22 – Parâmetros de processo utilizando 2 Torr de pressão e 20% de hidrogênio na mistura gasosa (condição 10).

	t (min)	ton	Vm (V)	I (mA)	T (mV)	Vp (V)	p (Torr)	T(°C)*
Aquec.	1	10	10	12	3,50	670	1,02	86
	2	20	66	31	9,80	666	2,04	241
	3	30	96	40	12,90	666	2,00	317
	4	30	100	32	16,13	666	2,00	394
	5	40	129	39	18,00	662	2,00	438
Patamar	6	50	139	39	20,40	662	2,01	494
	7	40	130	34	20,19	665	2,01	489
	8	40	130	33	20,00	664	2,01	485
	11	47	155	33	20,00	666	2,03	485
	16	48	162	30	20,02	661	2,01	485
	21	47	159	28	20,02	658	2,01	485
	26	46	156	27	20,11	658	2,02	487
	31	45	152	30	20,05	662	2,03	486
	36	45	151	27	20,02	658	2,01	485
	41	45	149	28	20,05	654	2,03	486
	46	44	146	27	20,12	654	2,04	488
	45	45	149	27	20,04	658	2,01	486
	56	44	146	27	20,08	658	2,01	487
	61	43	143	25	20,16	658	2,01	489
	66	43	142	27	20,09	658	2,02	487
Resumo Patamar								
	média		147	29	20	660	2	487
	desvio pad.		9,44	3,76	0,10	3,62	0,01	2,40
	mediana		149	28	20,05	658	2,01	486
	máximo		162	39	20,4	666	2,04	494
	mínimo		130	25	20	654	2,01	485

\* temperaturas para termopar tipo K com conversão aproximada

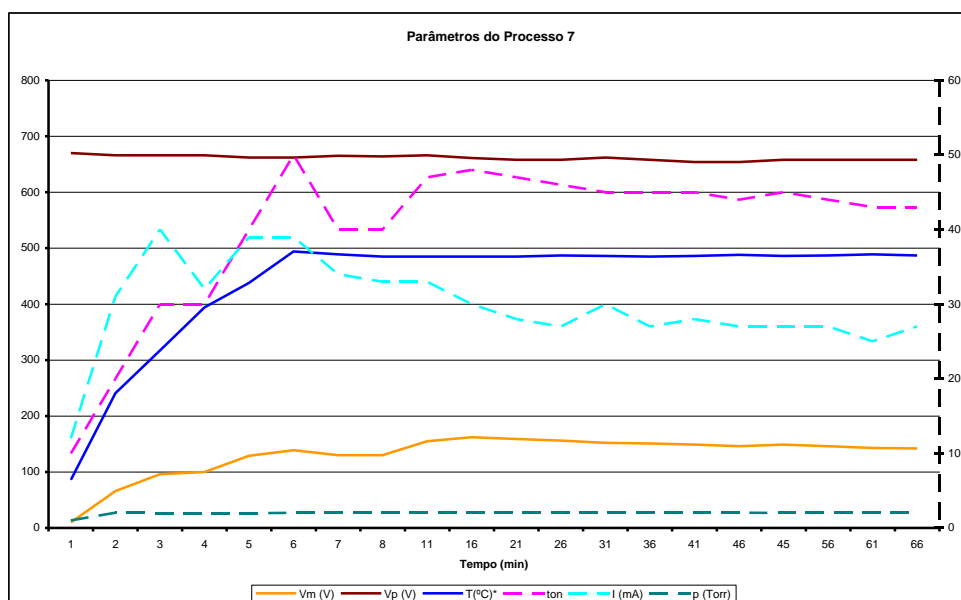


Figura 64 – Parâmetros de processo utilizando 2 Torr de pressão e 20% de hidrogênio na mistura gasosa (condição 10).